

Modellierung und experimentelle Untersuchung der Permeabilität von Pulverschüttungen

Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades einer
Diplom-Ingenieurin
an der Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften
der Universität Stuttgart

vorgelegt von: Marie Haas

25. Oktober 2012

Universität Stuttgart
Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung
Lehrstuhl für Hydromechanik und Hydrosystemmodellierung
Prof. Dr.-Ing. Rainer Helmig

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	vi
Tabellenverzeichnis.....	vii
Abbildungsverzeichnis	viii
Nomenklatur.....	x
1 Motivation.....	1
2 Grundlagen	3
2.1 Thermochemische Speicher	3
2.2 Permeabilität	6
2.2.1 Permeabilität nach Darcy	6
2.2.2 Klinkenberg-Effekt.....	7
2.3 Numerische Grundlagen.....	9
2.4 DuMu ^X -Modell	12
2.5 Parameteroptimierung	13
2.5.1 Grundlagen.....	13
2.5.2 Parameteroptimierung mit PEST	14
3 Stand der Technik	18
3.1 Untersuchung der Gaspermeabilität von Pulverschüttungen	18
3.2 Modellierung der Permeabilität in thermochemischen Speichern	18
4 Materialien und Methoden	20
4.1 Sande und Pulver	20
4.1.1 Quarzsand	21
4.1.2 Quarzmehl.....	22
4.1.3 Calciumhydroxid	22
4.2 Versuchsaufbau.....	23
4.3 Parameteroptimierung mit PEST	26

5	Experimente.....	28
5.1	Versuche mit Quarzsand.....	28
5.2	Versuche mit einer Mischung aus Quarzsand und Quarzmehl	30
5.3	Versuche mit Calciumhydroxid	32
6	Simulation	35
6.1	Quarzsand	37
6.2	Mischung aus Quarzsand und Quarzmehl	39
6.3	Calciumhydroxid	41
7	Diskussion	43
7.1	Fehlerbetrachtung Simulation	43
7.2	Diskussion der Ergebnisse.....	46
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	49
	Literaturverzeichnis.....	50

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe und alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen wurden, als solche kenntlich gemacht habe. Darüber hinaus erkläre ich, dass diese Arbeit nicht, auch nicht auszugsweise, bereits für eine andere Prüfung angefertigt wurde.

Stuttgart, den 25.10.2012

Danksagung

Christian Roßkopf für ein immer offenes Ohr und Ideen. Marc Linder für das Vertrauen, dass ich schon weiß, was ich tue. Holger Class für die Chance, zwei wirklich interessante Themen zusammenzubringen. Christian Brack für die tatkräftige Unterstützung. Der Fachgruppe Thermochemische Systeme für ein tolles Arbeitsklima. Meiner Familie für alles. Meinem Freund für den Kaffee. Und allen, die mir jemals einen Schubs gegeben haben. Danke.

Zusammenfassung

Bei der Entwicklung neuer effizienter Speichertechnologien werden gegenwärtig reversible Gas-Feststoff-Reaktionssysteme als thermochemische Energiespeicher untersucht. Dabei hat sich unter anderem der Stofftransport durch die Feststoff-Schüttung als limitierend für die Reaktionsgeschwindigkeit erwiesen. In dieser Arbeit wird deshalb die Gaspermeabilität von Pulverschüttungen experimentell untersucht und in einem Modell simuliert.

Zu diesem Zweck werden die Druckdifferenzen über verschiedene Betthöhen mit verschiedenen Materialien und Randbedingungen experimentell bestimmt. Auf Basis von Referenzwerten für die hydraulischen Durchlässigkeiten zweier Materialien unterschiedlicher Permeabilität wird ein Strömungsmodell optimiert, welches die experimentellen Ergebnisse nachbildet. Dieses Modell soll die Kompressibilität des Gases sowie die Druckabhängigkeit der effektiven Gaspermeabilität unter Beachtung des Klinkenberg-Effekts berücksichtigen.

Das optimierte Modell wird unter Verwendung des Parameteroptimierungstools PEST zur Ermittlung der unbekannten Druckabhängigkeiten und intrinsischen Permeabilitäten herangezogen.

Die bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen können mit dem Modell hinreichend genau nachgebildet werden. Durch die Implementierung der druckabhängigen Permeabilität können die Abweichungen der Simulationsergebnisse von den Messergebnissen im Vergleich zu einer konstanten Permeabilität deutlich verkleinert werden.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verschiedene Klassen geeigneter Reaktionen aus [9]	4
Tabelle 2: Optimierte Permeabilitäten und Klinkenberg-Faktoren für Quarzsand.....	38
Tabelle 3: Optimierte Permeabilitäten und Klinkenberg-Faktoren für Quarzsand/-mehl-Mischung	40
Tabelle 4: Optimierte Permeabilität und Klinkenberg-Faktoren für Calciumhydroxid.....	42
Tabelle 5: Fehler bei Messungen von Quarzsand	43
Tabelle 6: Fehler bei Messungen mit Quarzsand/-mehl--Mischung	44
Tabelle 7: Fehler bei Messungen mit Calciumhydroxid	45
Tabelle 8: Vergleich der Referenzwerte mit den ermittelten Permeabilitäten ...	46

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Versuchsreaktor im Labormaßstab	5
Abbildung 2: Beispiel einer Klinkenberg-Korrektur für Calciumhydroxid	8
Abbildung 3: 2D-Modellgebiet.....	12
Abbildung 4: Korngrößenverteilung Quarzsand.....	21
Abbildung 5: Messzelle	23
Abbildung 6: Skizze der Messzelle	24
Abbildung 7: Verfahrensfließbild des Versuchsaufbaus	25
Abbildung 8: Vergleich der Modellierung der Druckdifferenz einer Quarzsand- Quarzmehl-Mischung mit und ohne Klinkenberg-Korrektur ..	27
Abbildung 9: Messung von Quarzsand mit einer Porosität von 0,45 und einer Betthöhe von 10,8 cm	29
Abbildung 10: Messung von Quarzsand mit einer Porosität von 0,44 und einer Betthöhe von 17,4 cm	29
Abbildung 11: Messung von Quarzsand mit einer Porosität von 0,44 und einer Betthöhe von 21,0 cm	30
Abbildung 12: Messung einer Quarzsand/-mehl-Mischung mit einer Porosität von 0,36 und einer Betthöhe von 9,2 cm.....	31
Abbildung 13: Messung einer Quarzsand/-mehl-Mischung mit einer Porosität von 0,40 und einer Betthöhe von 16,2 cm.....	31
Abbildung 14: Messung einer Quarzsand/-mehl-Mischung mit einer Porosität von 0,38 und einer Betthöhe von 23,8 cm.....	32
Abbildung 15: Messung von Calciumhydroxid mit einer Porosität von 0,71 und einer Betthöhe von 16,1 cm	33
Abbildung 16: Messung von Calciumhydroxid mit einer Porosität von 0,70 und einer Betthöhe von 22,5 cm	33
Abbildung 17: Messung von Calciumhydroxid mit einer Porosität von 0,69 und einer Betthöhe von 29,5 cm	34

Abbildung 18: Implementierte Messpunkte einer Messreihe mit Calciumhydroxid.....	35
Abbildung 19: Implementierung einer Messreihe mit Calciumhydroxid.....	36
Abbildung 20: Optimierung der Simulation von Quarzsand bei einer Betthöhe von 10,8 cm.....	37
Abbildung 21: Optimierung der Simulation von Quarzsand bei einer Betthöhe von 17,4 cm.....	37
Abbildung 22: Optimierung der Simulation von Quarzsand bei einer Betthöhe von 21,0 cm.....	38
Abbildung 23: Optimierung der Simulation von Quarzmehl bei einer Betthöhe von 9,2 cm.....	39
Abbildung 24: Optimierung der Simulation von Quarzmehl bei einer Betthöhe von 16,2 cm.....	39
Abbildung 25: Optimierung der Simulation von Quarzmehl bei einer Betthöhe von 23,8 cm.....	40
Abbildung 26: Optimierung der Simulation von Calciumhydroxid bei einer Betthöhe von 16,1 cm.....	41
Abbildung 27: Optimierung der Simulation von Calciumhydroxid bei einer Betthöhe von 22,5 cm.....	41
Abbildung 28: Optimierung der Simulation von Calciumhydroxid bei einer Betthöhe von 29,5 cm.....	42
Abbildung 29: Fehlerverteilung bei der Simulation von Quarzsand.....	43
Abbildung 30: Fehlerverteilung bei der Simulation der Quarzsand/-mehl-Mischung.....	44
Abbildung 31: Fehlerverteilung bei der Simulation von Calciumhydroxid.....	45
Abbildung 32: Verdichtung des Pulverbetts	47
Abbildung 33: Vergleich der gemessenen und simulierten Druckverluste mit nach Darcy berechneten.....	48

Nomenklatur

Symbol	Bedeutung	Dimension
A	Fläche	$[m^2]$
B	Klinkenberg-Faktor	$[Pa]$
c_s	spezifische Wärmeenthalpie des Feststoffs	$[J/kgK]$
D	mittlerer Porendurchmesser	$[m]$
G	Erdbeschleunigung	$[m/s^2]$
h_α	spezifische Enthalpie der Phase α	$[J/kg]$
K	intrinsische Permeabilität	$[m^2]$
k_f	hydraulische Durchlässigkeit	$[m/s]$
k_g	effektive Gaspermeabilität	$[m/s]$
k_{ra}	relative Permeabilität der Phase α	$[m^2]$
L	durchströmte Länge	$[m]$
P	Gasdruck	$[Pa]$
p_α	Druck der Phase α	$[Pa]$
Δp	Druckdifferenz	$[Pa]$
p_c	Kapillardruck	$[Pa]$
Q	Fließrate	$[m^3/s]$
q_α	spezifischer Massenfluss der Phase α	$[kg/sm^2]$
q^h	Wärmequellterm	$[J/sm^2]$
S_α	Sättigung der Phase α	$[-]$
T	Temperatur	$[K]$
u_α	spezifische innere Energie der Phase α	$[J/kg]$
v_f	Darcy-Geschwindigkeit	$[m/s]$
η_α	dynamische Viskosität der Phase α	$[Ns/m^2]$
ρ_α	Massendichte der Phase α	$[kg/m^3]$
Φ	Porosität	$[-]$
λ_{pm}	Wärmeleitfähigkeit der porösen Feststoffmatrix	$[W/Km]$

PEST

Φ	PEST-Zielfunktion
\mathbf{c}	experimentelle Beobachtungen
\mathbf{c}_0	Modellausgabe
\mathbf{b}	wahre Parameter
\mathbf{b}_0	aktuelle Parameter
\mathbf{J}	Jacobi-Matrix
\mathbf{r}	Abweichung der aktuellen von den wahren Parametern
\mathbf{u}	Parameter-Korrektur-Vektor

1 Motivation

Der globale Energiebedarf steigt stetig und die fossilen Rohstoffe, die den Grundstein unserer Energieversorgung bilden, sind endlich. Doch es gibt Alternativen zu fossilen Energieträgern. Und so hat sich auch die Politik inzwischen die „Energiewende“ zur Aufgabe gemacht und lässt im Energiekonzept der Bundesregierung von 2010 [1] verlauten: „Deutschland soll in Zukunft bei wettbewerbsfähigen Energiepreisen und hohem Wohlstandsniveau eine der energieeffizientesten und umweltschonendsten Volkswirtschaften der Welt werden.“ Es ist ein „Aufbruch in das Zeitalter der erneuerbaren Energie und der Energieeffizienz“ [2], in dem eine nachhaltige Energieversorgung gewährleistet werden soll.

Die Umsetzung der Energiewende stellt die Wissenschaft vor neue Aufgaben. Eine dieser Aufgaben ist die kontinuierliche Bereitstellung von Energie aus nicht-kontinuierlich verfügbaren erneuerbaren Quellen wie Sonne oder Wind, also Energie, die nicht jederzeit beliebig nach Bedarf produziert werden kann. Eine ausreichende Deckung der Nachfrage muss dabei gewährleistet sein.

Ein wichtiger Beitrag zur Lösung dieses Problems besteht in der Entwicklung effizienter Speichertechnologien, wodurch Verfügbarkeit und Bereitstellung der Energie entkoppelt werden können. Neben Speichern für elektrische Energie, wie etwa Batterien, existiert u.a. die Alternative, Energie thermisch zu speichern. Auf diesem Gebiet wird derzeit intensiv geforscht [3; 4].

Allgemein können thermische Energiespeicher in drei Gruppen eingeteilt werden: Sensible, latente und thermochemische Speicher. In einem sensiblen Speicher wird die Energie als fühlbare – also sensible – Wärme gespeichert. Beispiele hierfür sind Wasser-, Beton- und Flüssigsalzspeicher. Ein latenter Speicher hingegen nutzt die thermische Energie, welche bei einem Phasenübergang freigesetzt bzw. gebunden wird. Diese Technologien werden

bereits in Solarkraftwerken (z.B. Flüssigsalzspeicher Solarthermiekraftwerk Andasol, Spanien [5]) und solarthermischen Hausinstallationen (z.B. Latentwärmespeicher der PowerTank GmbH [6]) eingesetzt.

Verhältnismäßig wenig Forschung wurde in der jüngeren Vergangenheit im Bereich der thermochemischen Speicher betrieben [7; 8; 9]. Bei dieser Art von Speicher handelt es sich meist um reversible Gas-Feststoff-Systeme, die thermische Energie durch endotherme Reaktionen speichern und durch exotherme Reaktionen wieder abgeben. Da diese Speicher viele Vorteile wie etwa eine sehr hohe Speicherdichte bieten, hat das Interesse an ihnen inzwischen jedoch stark zugenommen.

Experimente im Labormaßstab am Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) in Stuttgart haben bereits gezeigt, dass Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz in den untersuchten Gas-Feststoff-Systemen durch den unzureichenden Stoff- und Wärmetransport durch die Pulverschüttung hindurch limitiert werden [10]. Aus diesem Grund soll im Rahmen dieser Arbeit die den Stofftransport bestimmende Gaspermeabilität von Pulverschüttungen bei unterschiedlichen anwendungsrelevanten Drücken experimentell untersucht werden. Auf Basis dieser Messungen soll zudem ein Modell entwickelt und validiert werden, welches den Fluidtransport durch Pulverschüttungen für unterschiedliche relevante Randbedingungen hinreichend genau abbilden kann. Ziel ist es, ein Modell zu entwickeln, welches als Werkzeug für die Beurteilung der Auswirkungen unterschiedlicher Randbedingungen sowie von Bett- und Pulvermodifikationen auf die Gaspermeabilität auch ohne aufwändige Messreihen dienen kann.

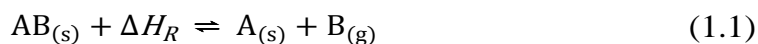
2 Grundlagen

2.1 Thermochemische Speicher

Thermische Energie, die in chemische Energie umgewandelt wird, kann über sehr lange Zeiträume gespeichert werden. Geschieht diese Art der Umwandlung in einem reversiblen Reaktionssystem mit endothermer Energieaufnahme und exothermer Freisetzung der gespeicherten Wärme, so können die Speichermaterialien in einem geschlossenen Zyklus theoretisch endlos verwendet werden [8].

Der Vorteil thermochemischer gegenüber anderen Wärmespeichern liegt vor allem in ihrer höheren Speicherdichte von bis zu 400 kWh/m³ gegenüber z.B. ≈ 60 kWh/m³ bei Wasser. Dazu kommen die Anwendbarkeit in einem großen Temperaturbereich (50 bis über 1000 °C) durch verschiedene Reaktionssysteme, die Möglichkeit Wärme verlustfrei über große Zeiträume speichern zu können sowie die Tatsache, dass ein Transport des Speichermedium und sogar die Transformation der gespeicherten Wärme möglich ist [11].

Thermochemische Speicher sind häufig reversible Gas-Feststoff-Reaktionssysteme der Form



Geeignet sind Systeme mit hohen Reaktionsenthalpien ΔH_R und für die jeweilige Anwendung passenden Gleichgewichtstemperaturen. Die Systeme zeichnen sich zudem durch die Reversibilität der Reaktion auf einem geeigneten Temperaturniveau, Zyklenstabilität, geringe Kosten, niedrige Toxizität und schnellen Stoff- und Wärmetransport innerhalb des Reaktor aus [9].

Gas-Feststoff-Reaktionen sind vielversprechend für thermochemische Speichersysteme, da Systeme mit einem festen Reaktionspartner, von dem das reagierende Gas leicht getrennt werden kann, aufgrund der höheren Reindichte eine höhere Speicherkapazität realisierbar machen. Zudem können die durch die Komprimierung der Gase entstehenden Verluste im Vergleich mit Gas-Gas-Reaktionen reduziert werden [9].

In Tabelle 1 sind beispielhaft drei Reaktionen aufgeführt, die sich aufgrund ihrer jeweiligen Gleichgewichtstemperatur bei 1 bar absolutem Gasdruck für die Integration in solarthermische Kraftwerke eignen. Die volumetrische Energiedichte gilt im Fall einer Feststoff-Porosität von 0,5.

Tabelle 1: Verschiedene Klassen geeigneter Reaktionen aus [9]

Reaktionstyp	Reaktion	T_{eq} [°C]	ΔH_R [kJ/mol]	volumetrische Speicherdichte [kWh/m ³]
Reduktion von Metalloxiden	$MnO_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} Mn_2O_3 + \frac{1}{4} O_2$	530	42	336
Zersetzung von Metallhydroxiden	$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaO + H_2O$	505	112	364
Zersetzung von Metallcarbonaten	$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$	896	167	113

Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) ist kommerziell zu geringen Kosten und in ausreichenden Mengen verfügbar, da es einen wichtigen Rohstoff in der Bauindustrie darstellt. Die Funktionalität des chemischen Reaktionssystems $CaO/Ca(OH)_2$ wurde bereits in Labortest bewiesen. Es konnte bisher jedoch noch kein effizientes Wärmetransportkonzept zwischen dem Wärmeträgerfluid und den festen Reaktanten entwickelt werden. Ziel ist die Bereitstellung der Wärme auf einem konstanten Niveau, was durch die Einstellung des Massenflusses des Wärmeträgerfluids und des Reaktionsgases entsprechend der Wärmetransport- und Reaktionsgeschwindigkeit geschieht [9].

CaO/Ca(OH)₂-System

Am Institut für Technische Thermodynamik des DLR in Stuttgart wird im Rahmen des BMWi-Projekts CWS derzeit das CaO/Ca(OH)₂-System als Hochtemperaturwärmespeicher (400-600 °C) untersucht. Im Ladevorgang wird in einem Reaktor pulverförmigem Calciumhydroxid direkt (Wärmeträgergas durchströmt Reaktionsbett) oder indirekt (über die Reaktorwände) Wärme zugeführt, wodurch es zu Calciumoxid und Wasserdampf zerfällt. Die beiden Komponenten werden getrennt voneinander gehalten, bis sie im Entladevorgang wieder zusammengebracht werden, was eine starke Wärmeentwicklung zu Folge hat.

Bereits bei Untersuchungen im Labormaßstab (siehe Abbildung 1, Reaktorinhalt ca. 60 g Ca(OH)₂) haben sich der Stoff- und Wärmetransport innerhalb der Pulverschüttung als für die Reaktionsgeschwindigkeit limitierend erwiesen. Eine genauere Untersuchung des für den Stofftransport entscheidenden Parameters Gaspermeabilität und die daraus erwachsende Möglichkeit, diesen Materialparameter positiv zu beeinflussen, sind die Motivation für diese Arbeit.



Abbildung 1: Versuchsreaktor im Labormaßstab

2.2 Permeabilität

2.2.1 Permeabilität nach Darcy

Die Permeabilität wird zur Quantifizierung der Durchlässigkeit poröser Medien für Flüssigkeiten oder Gase benutzt. Sie ist aus dem Darcy-Gesetz

$$v_f = -k_f \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad (2.1)$$

abgeleitet [12]. Bei der hydraulischen Durchlässigkeit k_f handelt es sich um einen fluidabhängigen Kennwert. Aus ihr kann man die fluidunabhängige Materialkonstante intrinsische Permeabilität ermitteln:

$$k_f = K \cdot \frac{\rho \cdot g}{\eta} \quad (2.2)$$

Somit gilt für die intrinsische Permeabilität

$$K = \frac{Q \cdot \eta \cdot l}{\Delta p \cdot A} \quad (2.3)$$

Das Darcy-Gesetz ist nur für inkompressible Fluide und schleichende Strömungen ($Re < 10$) gültig. Zudem gilt, dass die Knudsen-Zahl, welche das Verhältnis zwischen Porendurchmesser und mittlerer freier Weglänge der Moleküle beschreibt, größer als 10 sein muss, um Gleitphänomene ausschließen zu können [13]. Diese Bedingung ($Kn > 10$) kann bei Messungen mit Calciumhydroxid, welches bei einer Porosität von 0,7 einen mittleren Porendurchmesser von ≈ 1500 nm besitzt, nicht mehr erfüllt werden. Die mittlere freie Weglänge von Stickstoff bei 100 mbar beträgt ≈ 670 nm, womit sich eine Knudsen-Zahl von $\approx 2,2$ ergibt. Aus diesem Grund wird die Permeabilität in Abhängigkeit vom Druck betrachtet.

Da Gase bei den für diese Arbeit relevanten Drücken nicht inkompressibel sind, wird für die Modellierung außerdem der Mehrphasen-Darcy-Ansatz verwendet (Gleichung 2.6), welcher die Dichteänderung des strömenden Fluids beachtet.

2.2.2 Klinkenberg-Effekt

Der Gastransport in porösen Medien unterscheidet sich von dem flüssiger Medien vor allem aufgrund der starken Kompressibilität des Gases sowie der druckabhängigen effektiven Permeabilität. Die Druckabhängigkeit kann durch den Klinkenberg-Effekt beschrieben werden. Dieser Effekt kann vor allem bei kleinen Permeabilitäten und geringen Drücken einen entscheidenden Einfluss auf den Stofftransport haben.

Nach Klinkenberg ist die effektive Gaspermeabilität bei endlichem Druck gegeben durch [14]:

$$k_g = K \left(1 + \frac{b}{p} \right) \quad (2.4)$$

Der Klinkenberg-Faktor b ist abhängig von dem verwendeten Gas und seiner Temperatur sowie der Porenstruktur des porösen Mediums.

Physikalisch ist der Klinkenberg-Effekt dann relevant, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle im porösen Medium die Dimension der Poren erreicht, d.h. wenn die Kollisionen der Gasmoleküle mit den Porenwänden häufiger auftreten als mit anderen Molekülen [15].

Das Verhältnis von charakteristischer Länge – im Fall des porösen Mediums entspricht diese dem mittleren Porendurchmesser – zu mittlerer freier Weglänge wird durch die dimensionslose Knudsen-Zahl beschrieben:

$$Kn = \frac{d}{\lambda} \quad (2.5)$$

Knudsen-Zahlen zwischen 0,1 und 10 befinden sich in einem Übergangsbereich von konvektiver zur Knudsen-Strömung (Wechselwirkung der Gasmoleküle ausschließlich mit Porenwänden) [13; 16].

In diesem Übergangsbereich wird die effektive Gaspermeabilität durch die sogenannte Gleitströmung erhöht [15]. Im Gegensatz zur reinen Konvektionsströmung gilt die Haftbedingung an den Porenwänden für Gase bei geringen Drücken nur noch eingeschränkt, da das Gas aufgrund seiner geringen Dichte nicht mehr als Kontinuum betrachtet werden kann. Die Gasmoleküle gleiten stattdessen mit nichtschwindender Geschwindigkeit an den Porenwänden entlang [13].

Es wird angenommen, dass der Klinkenberg-Effekt in einem feinkörnigen, schlecht durchlässigen porösen Medium, wie dem in dieser Arbeit untersuchten Calciumhydroxid, eine große Bedeutung hat. Aufgrund der in Anbetracht der späteren Anwendung bei den Messungen eingestellten niedrigen Drücke, wird der Klinkenberg-Effekt zusätzlich noch verstärkt.

Der Klinkenberg-Faktor nimmt im Allgemeinen mit zunehmender Permeabilität ab und kann grafisch ermittelt werden, indem die Gaspermeabilität k_g über den reziproken mittleren Gasdruck aufgetragen wird (Abbildung 2) [15].

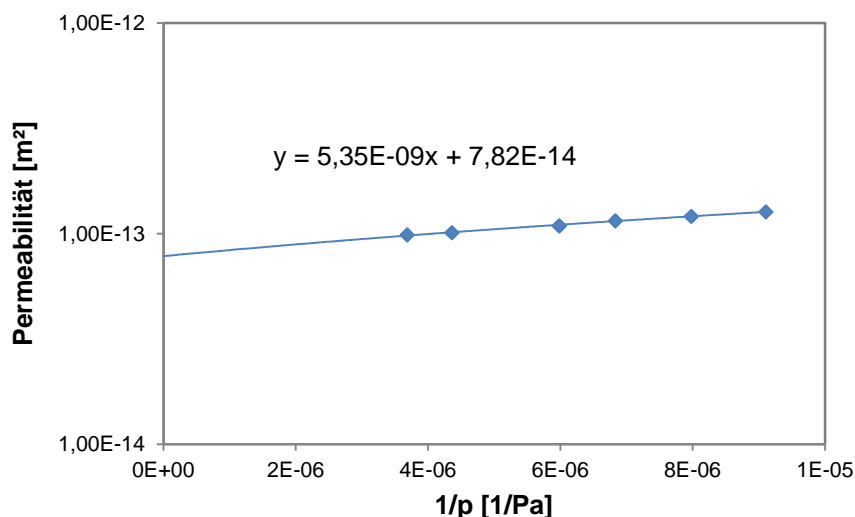


Abbildung 2: Beispiel einer Klinkenberg-Korrektur für Calciumhydroxid

Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Ordinate entspricht dann der intrinsischen Permeabilität K und ihre Steigung $b \cdot K$.

2.3 Numerische Grundlagen

Modellannahmen

Für das konzeptionelle Modell werden folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- unbewegtes, homogenes Pulverbett
- schleichende Strömung ($Re < 1$)
- lokales thermodynamisches Gleichgewicht
- durchströmendes Fluid ist ideales Gas

Mehrphasen-Darcy-Gleichung

Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen des verwendeten mathematischen Modells beschrieben. Für eine ausführlichere Beschreibung wird auf das Handbuch für DUNE for Multi-{Phase, Component, Scale, Physics, ...} (DuMu^X) [17] sowie [13] verwiesen. Bei DuMu^X handelt es sich um einen frei verfügbaren, auf DUNE basierenden Open-Source-Simulator für Strömungs- und Transportprozesse in porösen Medien [18].

Das Modell implementiert eine nicht-isotherme Zweiphasen-Strömung zweier nicht-mischbarer Fluide $\alpha \in \{w, n\}$. Unter Verwendung des Mehrphasen-Darcy-Ansatzes können die Massenerhaltungsgleichungen für beide Phasen wie folgt beschrieben werden:

$$\phi \frac{\partial \phi \rho_\alpha S_\alpha}{\partial t} - \operatorname{div} \left(\rho_\alpha \frac{k_{r\alpha}}{\eta_\alpha} K (\operatorname{grad} p_\alpha - \rho_\alpha \mathbf{g}) \right) - q_\alpha = 0 \quad (2.6)$$

Da es sich tatsächlich aber um ein Einphasen-System handelt, wird

$$S_w = 0$$

angenommen. Mit

$$\sum_{\alpha} S_{\alpha} = 1$$

folgt

$$S_n = S_{Gas} = 1.$$

Außerdem gilt für die Implementierung der Drücke mit der Annahme

$$p_c = 0$$

und

$$p_w = p_n - p_c,$$

dass

$$p_w = p_n = p.$$

Man erhält aus Gleichung 2.6:

$$\phi \frac{\partial \phi \rho_n}{\partial t} - \operatorname{div} \left(\rho_n \frac{K}{\eta_{\alpha}} (\operatorname{grad} p - \rho_n \mathbf{g}) \right) - q_n = 0 \quad (2.7)$$

Das nicht-isotherme Modell wurde gewählt, um eine Grundlage für spätere Arbeiten zu schaffen, da es sich bei der Anwendung des untersuchten Materials als thermischer Energiespeicher um einen nicht-isothermen Prozess handelt.

Für die Energiebilanz wird ein lokales thermisches Gleichgewicht angenommen. Damit erhält man eine einzige Energieerhaltungsgleichung für die poröse Feststoffmatrix und die Fluide:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} u_{\alpha} S_{\alpha}}{\partial t} + (1 - \phi) \frac{\partial (\rho_s c_s T)}{\partial t} \\ - \sum_{\alpha} \operatorname{div} \left(\rho_{\alpha} h_{\alpha} \frac{k_{r\alpha}}{\eta_{\alpha}} K (\operatorname{grad} p_{\alpha} - \rho_{\alpha} g) \right) \\ - \operatorname{div} (\lambda_{pm} \operatorname{grad} T) - q^h = 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Mit den zuvor getroffenen Annahmen kann Gleichung 2.8 folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi \rho_n u_n}{\partial t} + (1 - \phi) \frac{\partial (\rho_s c_s T)}{\partial t} \\ - \sum_{\alpha} \operatorname{div} \left(\rho_n h_n \frac{K}{\mu_n} (\operatorname{grad} p_{system} - \rho_n g) \right) \\ - \operatorname{div} (\lambda_{pm} \operatorname{grad} T) - q^h = 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Die Gleichungen werden räumlich unter Verwendung eines vollständig gekoppelten, vertex-zentrierten Finite-Volumen- (bzw. BOX-) Schemas sowie zeitlich mit der impliziten Euler-Methode diskretisiert.

2.4 DuMu^x-Modell

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, wird als Grundlage das in DuMu^x bereits implementierte nicht-isotherme Zweiphasen-BOX-Modell verwendet.

Modellgebiet

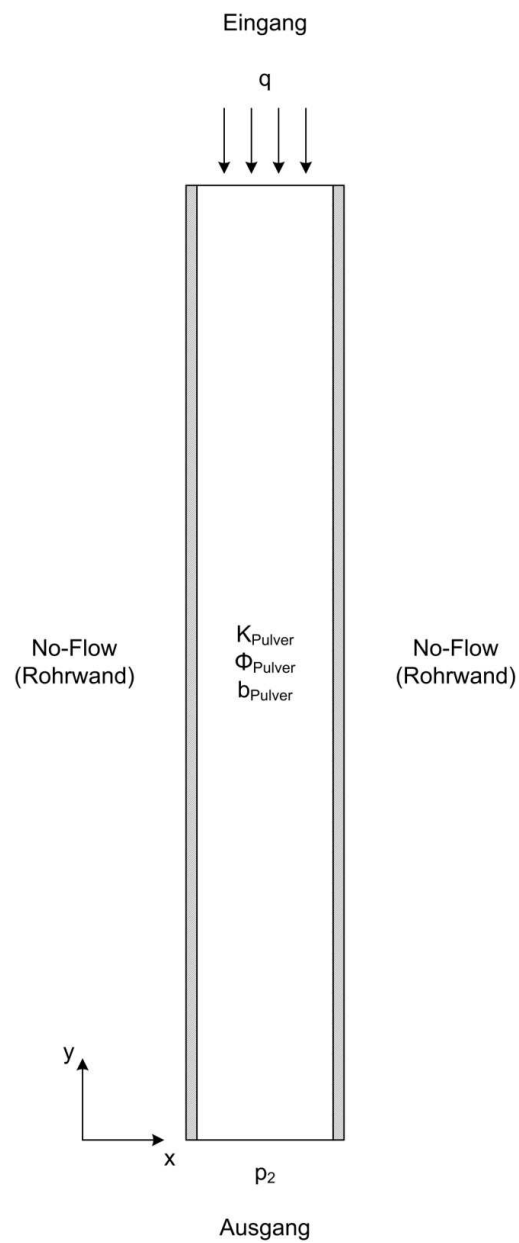


Abbildung 3: 2D-Modellgebiet

Abbildung 3 zeigt das in DuMu^x implementierte Modellgebiet sowie die Randbedingungen. Die Rohrwände links und rechts bilden für den Gasfluss Neumann-No-Flow-Randbedingungen. Am oberen Ende des Modellgebiets ist mit dem Gasfluss ebenfalls eine Neumann-Randbedingung implementiert, am unteren Ende der Druck als Dirichlet-Randbedingung. Die Höhe des Modellgebiets entspricht der jeweiligen Betthöhe.

Es wird bis auf Weiteres davon ausgegangen, dass der durch die Wahl eines 2D-Modells entstehende Fehler tolerierbar ist gegenüber dem vergrößerten Rechenaufwand eines 3D-Modells sowie der in diesem Fall notwendig werdenden aufwendigeren Gitterkonstruktion.

2.5 Parameteroptimierung

2.5.1 Grundlagen

Existieren Daten aus den Experimenten und ein Modell, welches diese Experimente nachbilden soll, ist es notwendig, die Werte der unbekannten Parameter anzupassen, damit das Modell die experimentellen Ergebnisse tatsächlich abbilden kann. Diese „unsicheren“ Parameter können abgeschätzt werden, indem das Modell mit Hilfe der experimentellen Daten kalibriert wird. Eine solche Ermittlung von Modellparametern wird als inverses Modellieren bezeichnet [19].

Für die inverse Modellierung von Bedeutung sind der Parametervektor, welcher die zu schätzenden Parameter enthält sowie der Vektor mit den Beobachtungen, in dem die an den Kalibrierpunkten gemessenen Werte zu finden sind. Entsprechend existiert auch ein Vektor mit den Ergebnissen der Simulation, die wiederum von den gewählten Parametern abhängen. Die Differenzen zwischen den Beobachtungen und den Simulationsergebnissen befinden sich im Residuenvektor.

Um die Residuen zu minimieren wird eine sogenannte Zielfunktion eingeführt. Sie stellt ein Maß für das Zusammenpassen von Modellergebnissen und

experimentellen Daten dar, d.h. die am besten passenden Parameter sind diejenigen, für welche die Zielfunktion ihr Minimum erreicht.

Um dieses Minimum zu ermitteln wird bei der Parameteroptimierung ein Minimierungsalgorithmus angewandt. Seine Aufgabe ist die Ermittlung des Minimums der Zielfunktion durch iteratives Korrigieren der Modellparameter.

2.5.2 Parameteroptimierung mit PEST

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die Parameteroptimierung mit dem Tool ParameterESTimation (PEST) gegeben werden. Für weitere Informationen wird auf das PEST Manual [20] verwiesen.

Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Das mathematische Standardverfahren zur Parameterschätzung ist die Methode der kleinsten Fehlerquadrate [21]. Hierbei wird ein Parametersatz gesucht, für den die Summe der quadrierten Abweichungen der simulierten Werte von denen der gemessenen Werte möglichst klein ist. Bei Summierung der Quadrate fallen größere Abweichungen mehr ins Gewicht als kleinere.

Voraussetzungen

Betrachtet wird eine Größe – hier die Druckdifferenz –, die von einer oder auch mehreren Variablen – hier von der intrinsischen Permeabilität und dem Klinkenberg-Faktor – abhängig ist. Der Zusammenhang zwischen der Größe und den Variablen wird über eine Funktion modelliert. Im Fall der Druckdifferenz wird die effektive Permeabilität (siehe 2.2.2) berechnet und anschließend in die Mehrphasen-Darcy-Gleichung (Gleichung 2.6) eingesetzt.

Zielfunktion

Die Zielfunktion Φ des Programms PEST ist definiert als die Summe der Fehlerquadrate. Wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben, ist es das Ziel der Parameteroptimierung das Minimum dieser Funktion zu ermitteln, also jene

Parameter zu finden, für welche die von dem implementierten Modell erzeugten Werte am besten mit den im Labor gemessenen Werten übereinstimmen.

PEST bestimmt Φ wie folgt:

$$\Phi = (\mathbf{c} - \mathbf{c}_0 - \mathbf{J}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_0))^T (\mathbf{c} - \mathbf{c}_0 - \mathbf{J}(\mathbf{b} - \mathbf{b}_0)) \quad (2.10)$$

Da die wahren Parameter \mathbf{b} tatsächlich unbekannt sind, berechnet PEST den Parameter-Korrektur-Vektor

$$\mathbf{u} = \mathbf{b} - \mathbf{b}_0 = (\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{r}. \quad (2.11)$$

Minimierungsfunktion Levenberg-Marquardt-Algorithmus

PEST minimiert die Zielfunktion Φ mit Hilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus. Dabei wird ein Parameter α eingeführt, der \mathbf{u} in Richtung des negativen Gradienten der Zielfunktion im Parameterraum dreht. Damit kann Gleichung 2.11 umformuliert werden:

$$\mathbf{u} = (\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \alpha \mathbf{I})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{r} \quad (2.12)$$

Besitzen die anzupassenden Parameter unterschiedliche Größenordnungen, gilt dies auch für die Elemente der Jacobi-Matrix. Um Rundungsfehler zu minimieren, wird eine quadratische, diagonale Skalierungsmatrix \mathbf{S} verwendet, mit der die Gleichung 2.11 numerisch stabiler gemacht wird:

$$\mathbf{S}^{-1} \mathbf{u} = ((\mathbf{J}\mathbf{S})^T \mathbf{J}\mathbf{S} + \alpha \mathbf{S}^T \mathbf{S})^{-1} (\mathbf{J}\mathbf{S})^T \mathbf{r} \quad (2.13)$$

Das größte Element von $\alpha \mathbf{S}^T \mathbf{S}$ wird als λ definiert und im Folgenden als „Marquardt-Lambda“ bezeichnet. Dies ist der Parameter, mit dem der Anwender maßgeblich auf den Optimierungsprozess Einfluss nehmen kann, da so die Schrittweite des Korrekturschritts bestimmt werden kann.

Erstellen der Jacobi-Matrix

Die Ableitungen aller Beobachtungen nach allen anzupassenden Parametern bilden die Elemente der Jacobi-Matrix. Diese Ableitungen bestimmt PEST auf Basis variierten Parameterwerte und den entsprechenden, von dem Modell erzeugten Werten. Dabei wird je nach Vorgabe des Anwenders die Vorwärts- oder Zentrale-Differenzen-Methode verwendet.

Der Vorteil der Vorwärts-Differenzen-Methode ist es, dass je anpassbarem Parameter nur ein zusätzlicher Modelllauf pro Iterationsschritt notwendig ist, während es für die Zentrale-Differenzen-Methode zwei sind. Dafür liefert diese genauere Ableitungen. Als Kompromiss zwischen Rechenzeit und Genauigkeit bietet PEST die Möglichkeit, in der Nähe des Minimums der Zielfunktion von der Vorwärts- zur Zentralen-Differenzen-Methode zu wechseln.

Ablauf der Parameteroptimierung

Dem Programm PEST werden in seinem Control File unter anderem die zu optimierenden Parameter sowie deren Anfangs- und Grenzwerte übermittelt. Mit den Anfangswerten startet PEST den ersten Modelllauf und erstellt dann die Jacobi-Matrix, indem es nacheinander jeden verstellbaren Parameter um einen ebenfalls im Control File festgelegten Faktor variiert.

Für die aktuellen Parameter werden so die Zielfunktion und die Skalierungsmatrix berechnet. Aus dieser und dem im Control File vorgegebenen Startwert für Lambda ermittelt PEST den Parameter-Korrektur-Vektor und startet das Modell mit den so korrigierten Parametern erneut. Die neue Zielfunktion bestimmt über das weitere Vorgehen: Ist sie größer als die vorherige, wird Lambda um einen im Control File bestimmten Faktor erhöht und ein neuer Korrektur-Vektor bestimmt. Ist sie kleiner als die vorangegangene, wird Lambda um denselben Faktor gesenkt und ebenfalls ein neuer Korrektur-Vektor bestimmt. Ist eines der Abbruchkriterien (Zielfunktion verändert sich nicht mehr oder steigt an) erfüllt, startet PEST den nächsten Iterationsschritt.

Zu Beginn einer neuen Iteration berechnet PEST den neuen Korrektur-Vektor mit demjenigen Lambda der letzten Iteration, für das die Zielfunktion am kleinsten war.

Das Verfahren wird fortgesetzt bis bestenfalls die Zielfunktion gegen Null geht. Da dies nur in Ausnahmen der Fall ist, kommt es auch dann zum Abbruch, wenn entweder der Gradient der Zielfunktion in Bezug auf alle Parameter Null ist, der Upgrade-Vektor ein Nullvektor ist oder alle Parameter gleichzeitig an ihren Grenzen sind und der Korrektur-Vektor nach außen zeigt.

3 Stand der Technik

3.1 Untersuchung der Gaspermeabilität von Pulverschüttungen

In der Öl- und Gasindustrie wird die Gaspermeabilität poröser Medien schon lange untersucht [22; 23]. Andere Gebiete, die sich mit diesem Thema beschäftigen, sind etwa die Geophysik [24] und die Membrantechnik [25; 26]. Für die Untersuchung der Gaspermeabilität von Pulverschüttungen sind diese Studien aber nur sehr beschränkt hilfreich, da sie völlig andere Randbedingungen und Materialien betrachten und deshalb nur sehr begrenzt übertragbar sind.

Wissenschaftliche Studien zur Gaspermeabilität von Pulverschüttungen existieren vor allem im Zusammenhang mit der Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvern zum Beispiel mit dem Durchströmungsverfahren nach Blaine [27; 28]. Die spezifische Oberfläche wird dabei mit Hilfe der Carman-Kozeny-Gleichung aus der Druckdifferenz über die Betthöhe ermittelt. Nach dem VDI-Wärmeatlas wird auch der Druckverlust bei laminarer Strömung durch Schüttungen allgemein durch die Darcy- bzw. Carman-Kozeny-Gleichung ermittelt [29]. Auch hier stellt sich jedoch das Problem, dass die Studien nur sehr geringe Druckdifferenzen und Durchflüsse unter Vernachlässigung der Dichte betrachten und damit nicht die Informationen liefern, die für die Anwendung der Schüttungen in thermochemischen Speichersystemen interessant sind.

3.2 Modellierung der Permeabilität in thermochemischen Speichern

Für die Modellierung thermochemischer Speichersysteme wird für die Simulation des Druckverlustes meist die allgemeine Darcy-Gleichung verwendet [10; 30; 31]. Bei nicht-schleichender Strömung ($Re > \approx 10$) wird die

Darcy-Gleichung zur Forchheimer-Gleichung erweitert [9]. Eine druckabhängige Betrachtung der Permeabilität in thermochemischen Speichern wurde bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Literaturrecherche nicht gefunden.

4 Materialien und Methoden

4.1 Sande und Pulver

Pulvereigenschaften

Pulver sind Schüttgüter und setzen sich aus einzelnen Partikeln zusammen. Da das Verhalten der einzelnen Partikel aufgrund der hohen Anzahl jedoch schwer mathematisch zu beschreiben ist, werden Schüttgüter üblicherweise als Kontinuum betrachtet [32]. Schüttgüter können im Bezug auf den Fluidtransport durch sie hindurch also als poröse Medien betrachten werden. Dabei gilt, dass die Volumenelemente hinreichend groß gegenüber den einzelnen Partikeln gewählt werden müssen, sodass lokale Vorgänge nicht berücksichtigt werden müssen.

Im Zusammenhang mit dem Stofftransport durch ein Schüttgut spielt die Schüttgutdichte eine große Rolle. Die Schüttgutdichte lässt sich ermitteln, indem die Masse des Schüttgutes durch das von ihm eingenommene Volumen geteilt wird. Das Verhältnis von Schüttgutdichte ρ_s zu Reindichte ρ_0 – also der Dichte des Partikelmaterials – liefert die Porosität:

$$\phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (4.1)$$

Die Schüttgutdichte ist abhängig vom Grad der Verdichtung des Schüttgutes (vgl. Abbildung 32), d.h. von der auf das Schüttgut einwirkenden Verfestigungsspannung. In der Regel verringern sich bei der Verdichtung die Volumina der Hohlräume, nicht jedoch die der einzelnen Partikel. Dies führt zu einer Abnahme der Porosität [32].

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Schüttgütern ist die plastische Verformbarkeit. Bei Schüttgütern ist mit plastischer Verformung vor allem die

unumkehrbare Verformung eines Volumenelements durch die Verschiebung der Partikel gegeneinander gemeint. Beim Schüttgut wird anstelle von plastischer Verformung meist von Fließen gesprochen. Beim Fließen kann das Volumen eines Schüttgutes respektive der Schüttgutdichte entweder zunehmen, abnehmen oder unverändert bleiben [32].

4.1.1 Quarzsand

Bei dem verwendeten GEBA®-Sand handelt es sich um einen Feinsand mit sehr enger Korngrößenverteilung (siehe Abbildung 4, Quelle: VEGAS, Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung, Universität Stuttgart).

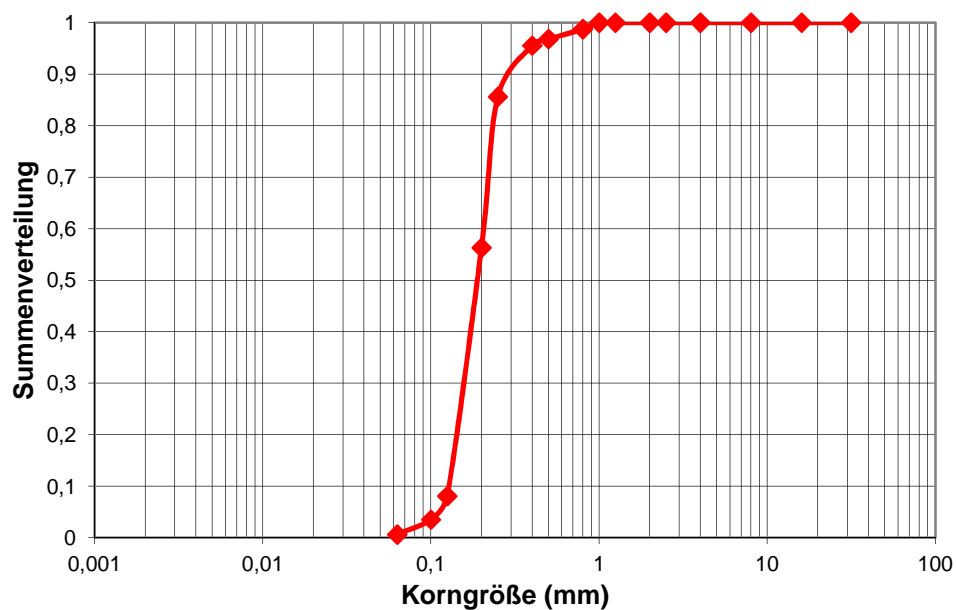


Abbildung 4: Korngrößenverteilung Quarzsand

Für dieses Material lag ein durch die Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung der Universität Stuttgart (VEGAS) ermittelter Referenzwert für die hydraulische Durchlässigkeit vor, aus der die intrinsische Permeabilität bestimmt werden kann (vgl. Kapitel 2.2.1).

4.1.2 Quarzmehl

Das verwendete Quarzmehl Dorsilit® 2500 besitzt eine maximale Korngröße von 125 μm . Ein Referenzwert für die hydraulische Durchlässigkeit kann für eine Mischung mit Quarzsand in einem Verhältnis 7:3 Quarzsand zu -mehl ebenfalls durch VEGAS zu Verfügung gestellt werden.

4.1.3 Calciumhydroxid

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Permeabilität von Calciumhydroxid. Das Calciumoxid-Calciumhydroxid-System (siehe Kapitel 2.1) wird am DLR aktuell sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab als thermochemisches Speichersystem untersucht. Bei dem verwendeten Calciumhydroxid handelt es sich um industrielles Weißkalkhydrat ip500 des Herstellers HeidelbergCement. Laut Hersteller besitzt das feine Pulver eine mittlere Korngröße d_{50} von etwa 5 μm und eine Reinheit von ca. 95 %.

4.2 Versuchsaufbau



Abbildung 5: Messzelle

Messzelle

Abbildung 6 zeigt eine Skizze der Messzelle. Sie besteht aus einem etwa 56 cm langen Rohr mit 5 cm Durchmesser, welches von oben nach unten mit Stickstoff durchströmt wird. An beiden Enden des Rohres befinden sich die Anschlüsse für die Zuleitungen des Gases. 5 cm oberhalb der Verengung am unteren Ende der Zelle befindet sich ein Filter. Auf diesem liegt das Pulverbett. 10 cm über diesem Filter beginnt ein zwischen zwei Flanschen eingespanntes, 14 cm langes Glasrohr, durch welches die Veränderungen des Pulverbettes während der Messungen beobachtet werden können. Weitere 10 cm über dem Glasrohr befindet sich ein zweiter Filter. Damit ergibt sich eine maximale Betthöhe von 34 cm. Die aufgebaute Messzelle ist in Abbildung 5 zu sehen.

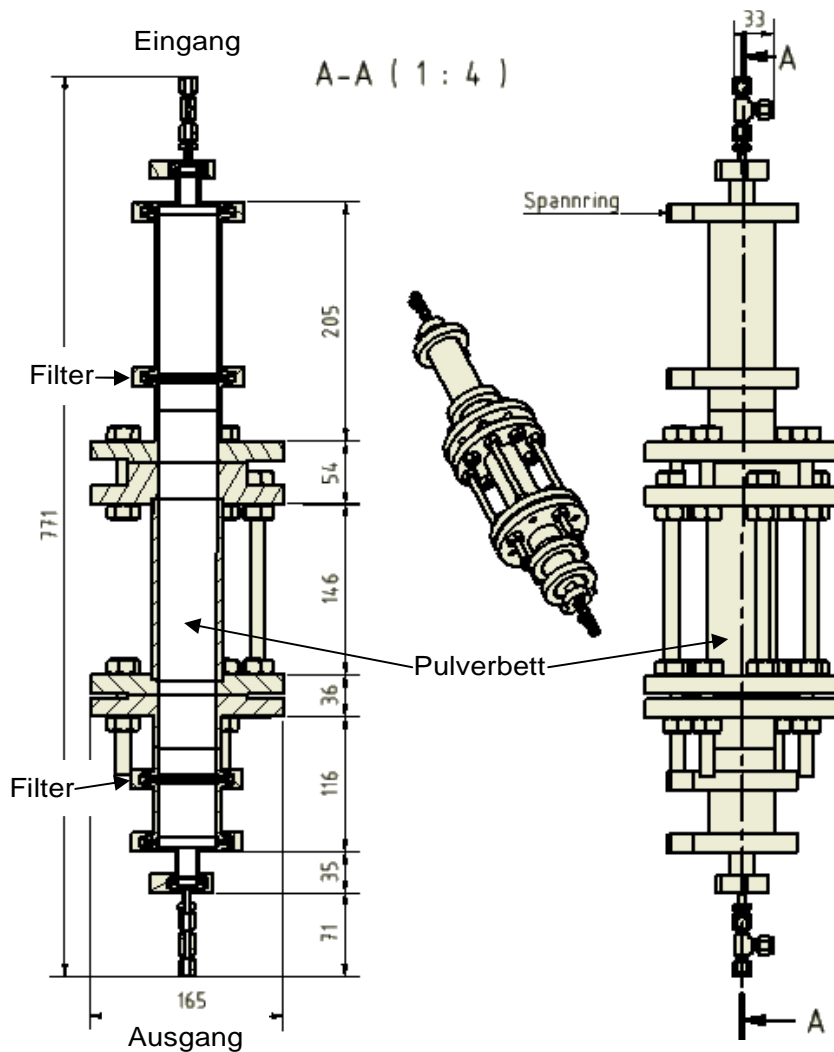


Abbildung 6: Skizze der Messzelle

Verfahrensschema

Das Verfahrensfließbild des Versuchsstandes ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Regelung des Druckniveaus sowie des Stickstoff-Durchflusses erfolgen manuell über diverse Regelventile. Digitale Drucksensoren nehmen die Drücke vor und hinter der Messzelle auf und werden direkt am PC ausgelesen. Der Massendurchfluss wird vor der Messzelle aufgenommen und ebenfalls digital ausgelesen. Die Temperatur wird in der Messzelle vor und hinter dem Pulverbett im Gasstrom gemessen und mittels Datenlogger erfasst. Für Messungen unterhalb des Atmosphärendrucks wird eine Vakuumpumpe angeschlossen. Der Versuchsaufbau beinhaltet auch eine Heizmanschette sowie

Heizschläuche vor und hinter der Messzelle. Diese wurden für die vorliegende Arbeit nicht benötigt, sind aber für weiterführende Untersuchungen nutzbar.

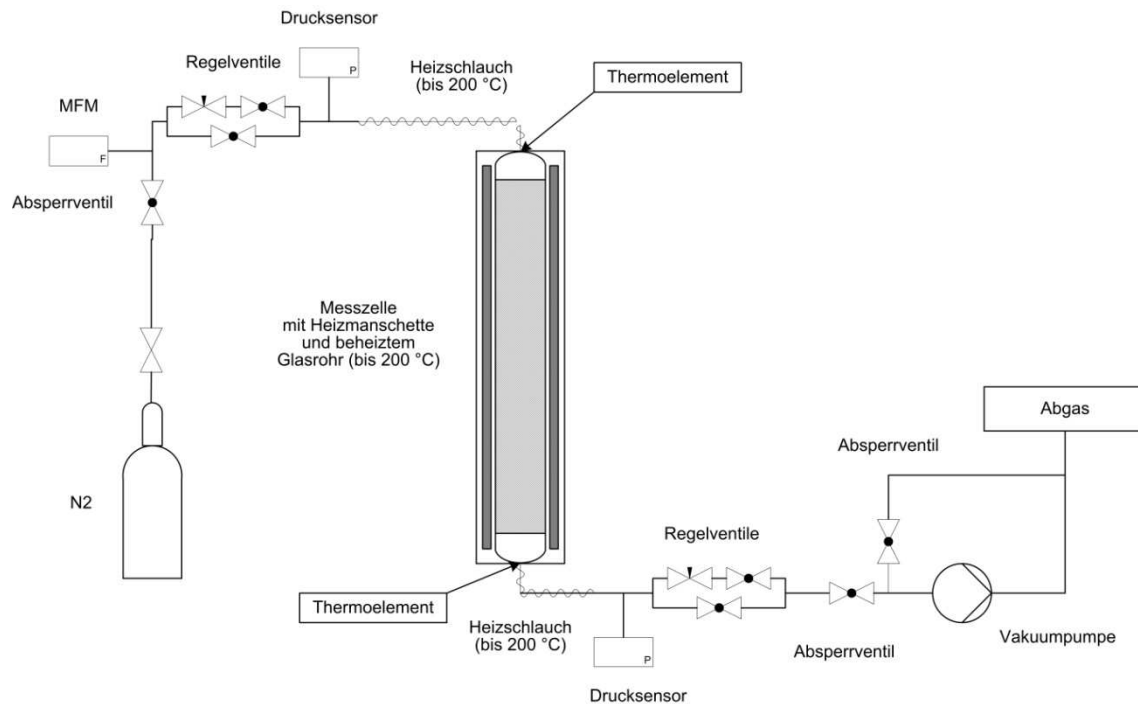


Abbildung 7: Verfahrensfließbild des Versuchsaufbaus

Drucktransmitter

Der Druck vor und hinter dem Pulverbett wird durch PAA-33X Drucktransmitter der Firma Keller AG aufgenommen, digital aufgezeichnet und mathematisch temperaturkompensiert. Die Geräte sind für Absolutdrücke zwischen 0 und 3 bar sowie Gastemperaturen von -10 bis +80 °C geeignet.

Massenflussmesser

Der Massenfluss wird vor dem Bett aufgenommen. Bei dem Messgerät handelt es sich um einen Bronkhorst El-Flow für Stickstoff-Gas mit einem Nennbereich von 0,1...5 l_N/min.

Temperaturerfassung

Die Gastemperatur wird in der Messzelle vor und hinter dem Pulverbett im Gasstrom gemessen. Verwendet werden NiCr/Ni-Thermoelemente der Firma Electronic Sensor.

4.3 Parameteroptimierung mit PEST

Ziel der Experimente ist die Ermittlung der Permeabilität der Pulverschüttungen. Die Schätzung der unbekannten Modellparameter wird mit Hilfe des implementierten DuMu^X-Modells sowie des Optimierungstools PEST durchgeführt. Das Programm PEST sucht dabei nach einem Parametersatz, für den die Differenzen zwischen den im Labor gemessenen und den durch das Modell berechneten Beobachtungen minimal werden (siehe 2.5.2).

Warum zwei Parameter optimieren?

Zu Beginn der Untersuchungen wird mit der intrinsischen Permeabilität nur ein Parameter optimiert. Da die experimentellen Ergebnisse eine Druckabhängigkeit der Gasdurchlässigkeit vermuten lassen und zudem die Knudsen-Zahlen, die sich für die Messungen mit Calciumhydroxid zwischen 2 und 25 bewegen, einen Einfluss von Gleitströmung nahelegen, wird mit dem Klinkenberg-Effekt (vgl. 2.2.2) versucht, diese Druckabhängigkeit im Modell abzubilden. Mit dem zweiten Parameter, dem Klinkenberg-Faktor, kann eine Minimierung der Zielfunktion um bis über einer Größenordnung erreicht werden.

Für das unten abgebildete Beispiel (Abbildung 8) kann die Zielfunktion auf diese Weise von $7,88 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^2$ auf $2,94 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^2$ reduziert werden. Zugleich sinkt die mittlere relative Abweichung von -2,13 % auf -0,77 %. PEST benötigt für dieses Modell bei einem Parameter 18 Modellläufe für die Ermittlung des optimalen Parameters, bei zwei Parametern 45 Durchläufe, was bei dem verwendeten Modell aufgrund relativ geringer Rechenzeiten akzeptabel ist.

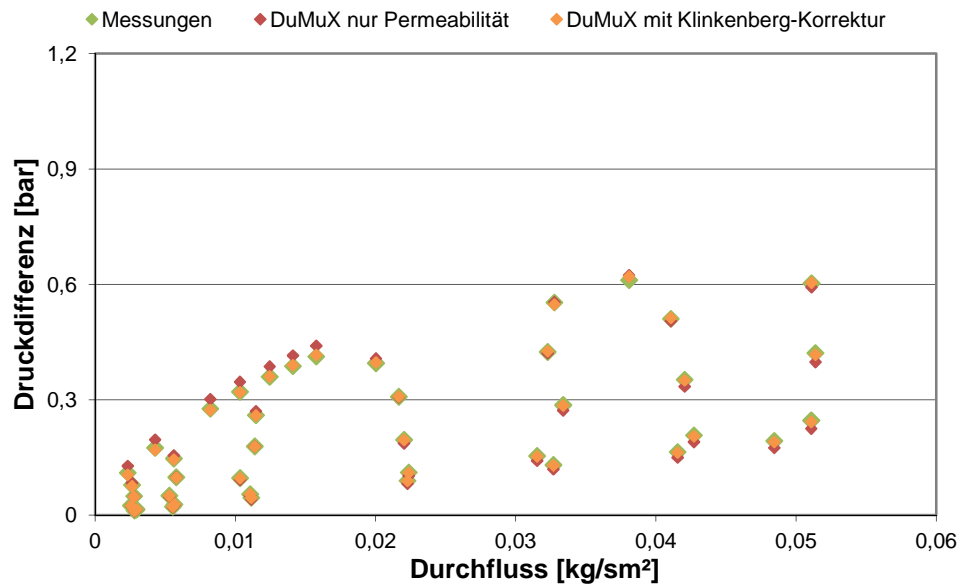


Abbildung 8: Vergleich der Modellierung der Druckdifferenz einer Quarzsand-Quarzmehl-Mischung mit und ohne Klinkenberg-Korrektur

Klar erkennbar ist die deutliche Verbesserung des Simulationsergebnisses bei dem niedrigsten Druckniveau sowie bei den höchsten Durchflüssen.

5 Experimente

Die experimentell einstellbaren Randbedingungen sind durch die vorhandene Messtechnik vorgegeben. Diese erlaubt Versuche mit Absolutdrücken zwischen 0 und 3 bar sowie Durchflüssen von 0,1 bis 5 l_N/min. Das bedeutet, dass bei einem Druckniveau von 2,5 bar der Durchfluss nur bis zu einer Druckdifferenz von 0,5 bar erhöht werden kann.

Kalibrierung der Messzelle

Zur Ermittlung der durch den Versuchsaufbau grundsätzlich entstehenden Druckverluste werden Messungen mit der leeren Messzelle durchgeführt. Die dabei gemessenen Druckabfälle entstehen sowohl durch Reibungs- und örtliche Verluste in den Zuleitungen als auch durch die eingebauten Filter. Eine getrennte Ermittlung der Verluste durch die Filter ist nicht notwendig, da diese im Vergleich zu den Rohrreibungsverlusten sehr gering sind.

Für die Kalibrierung werden die Druckverluste zwischen den beiden Drucksensoren bei unterschiedlichen Druckniveaus und Durchflüssen gemessen und daraus Kalibriergeraden ermittelt, auf deren Basis die späteren Messungen korrigiert werden.

5.1 Versuche mit Quarzsand

Zu Beginn der Arbeit wird eine Versuchsreihe mit Quarzsand gemessen. Dabei werden wie bei den Leermessungen die Druckniveaus und Durchflüsse variiert. Ziel der mit Quarzsand durchgeführten Versuche ist eine Validierung des Versuchsaufbaus, da für Quarzsand ein Permeabilitäts-Referenzwert zur Verfügung steht. Weiterhin wird die Druckabhängigkeit der Permeabilität untersucht.

Abbildung 9 bis Abbildung 11 zeigen die Ergebnisse der Versuchsreihe mit Quarzsand. Deutlich erkennbar ist die Zunahme der Druckdifferenz mit zunehmender Betthöhe. Auffällig ist bei niedrigem Druckniveau die Abweichung der Kurven von einer Ursprungsgeraden.

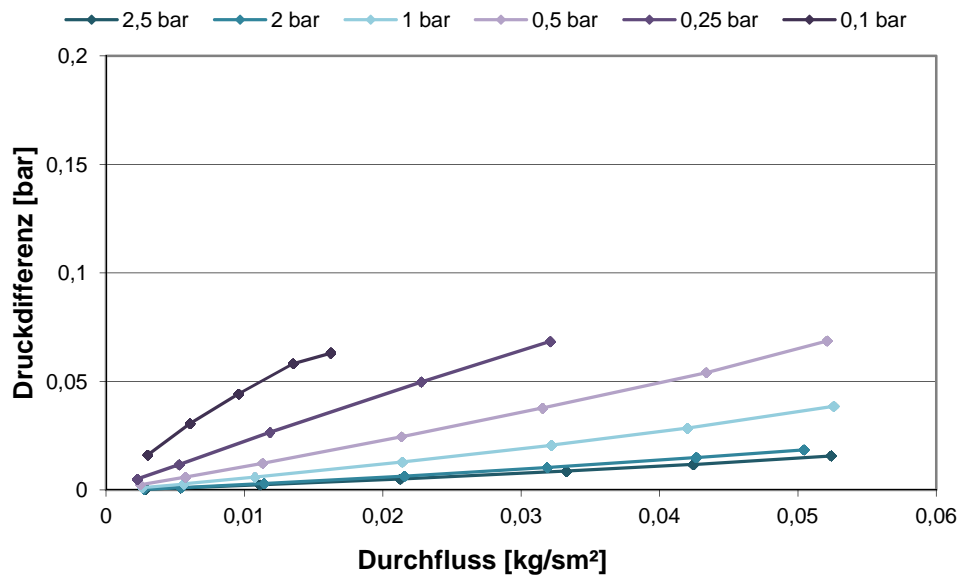


Abbildung 9: Messung von Quarzsand mit einer Porosität von 0,45 und einer Betthöhe von 10,8 cm

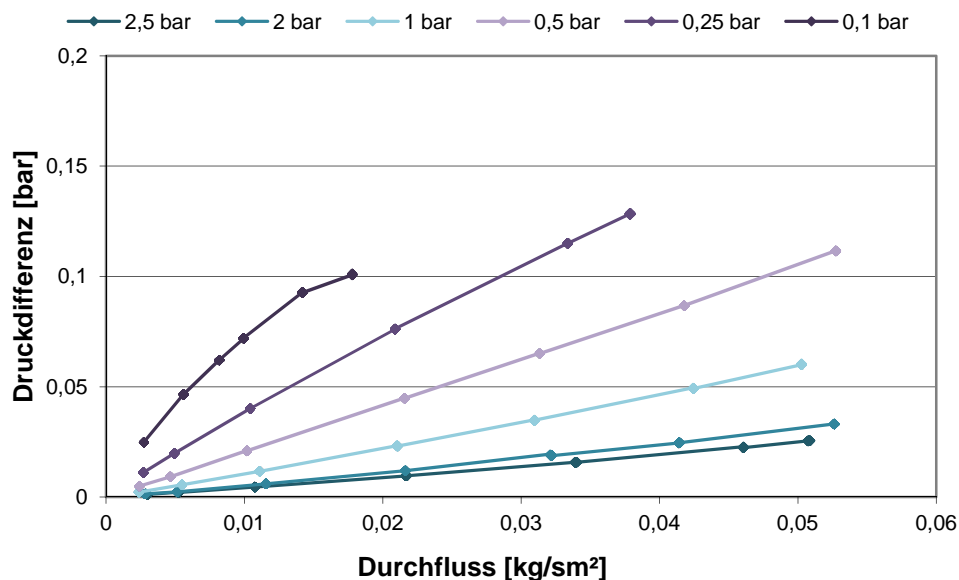


Abbildung 10: Messung von Quarzsand mit einer Porosität von 0,44 und einer Betthöhe von 17,4 cm

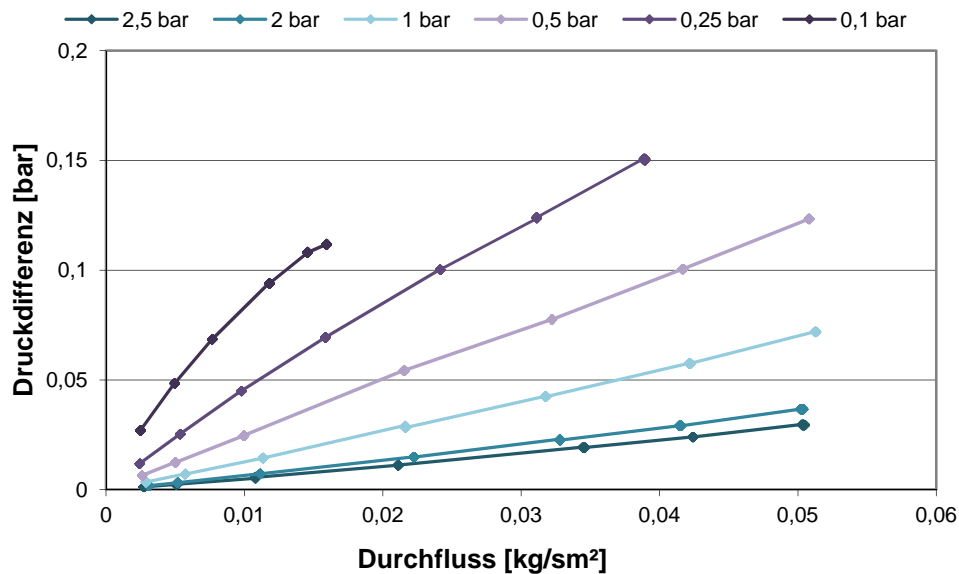


Abbildung 11: Messung von Quarzsand mit einer Porosität von 0,44 und einer Betthöhe von 21,0 cm

5.2 Versuche mit einer Mischung aus Quarzsand und Quarzmehl

In der zweiten Versuchsreihe werden Messungen mit einer Quarzsand-Quarzmehl-Mischung (im Verhältnis 7:3) durchgeführt. Ziel hierbei sind die Überprüfung des Modells mit dem vorhandenen Referenzwert für die Permeabilität sowie die Optimierung von PEST mit einem weniger durchlässigen Material. Zudem sollten weitere Beobachtungen zur Druckabhängigkeit gemacht werden.

In Abbildung 12 bis Abbildung 14 sind die Ergebnisse der Versuchsreihe einer Mischung aus Quarzsand und –mehl zu sehen. Die Beimischung von Quarzmehl führt zu einem deutlich höheren Druckverlust im Vergleich mit dem reinen Quarzsand (Kapitel 5.1). Die Abflachung der Kurven ist bei diesem Material im Gegensatz zu reinem Quarzsand auch bei Druckniveaus über Atmosphärendruck erkennbar.

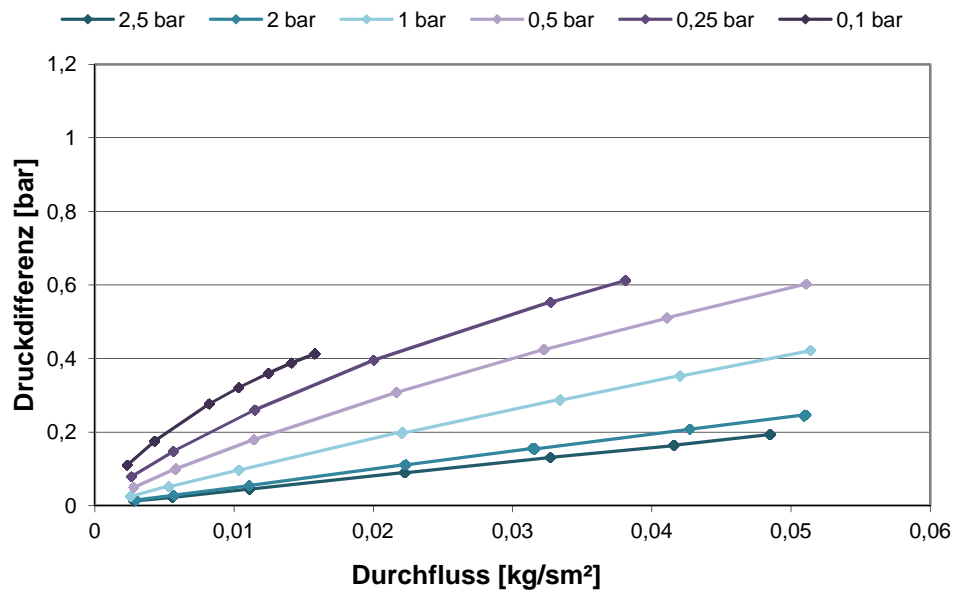


Abbildung 12: Messung einer Quarzsand/-mehl-Mischung mit einer Porosität von 0,36 und einer Betthöhe von 9,2 cm

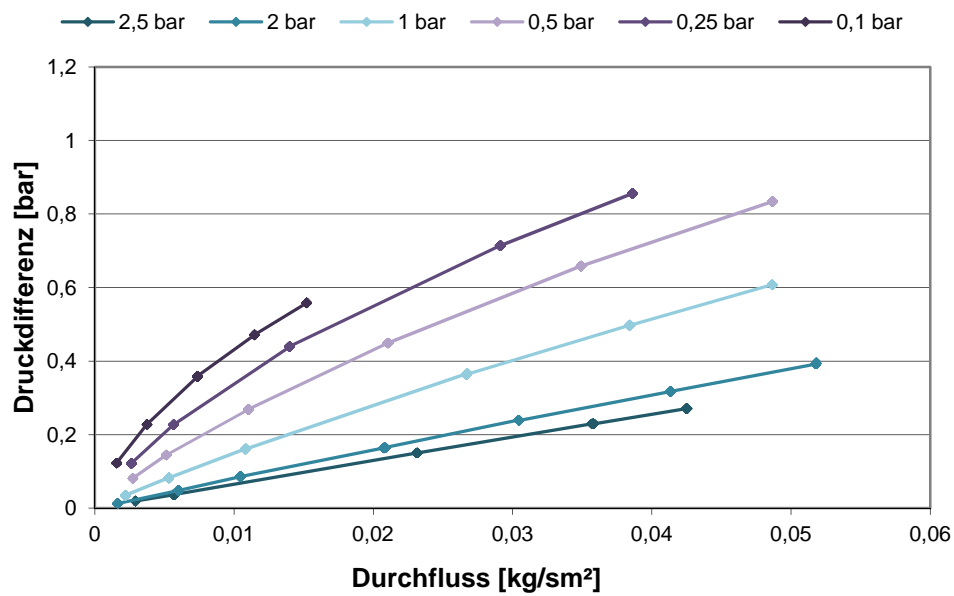


Abbildung 13: Messung einer Quarzsand/-mehl-Mischung mit einer Porosität von 0,40 und einer Betthöhe von 16,2 cm

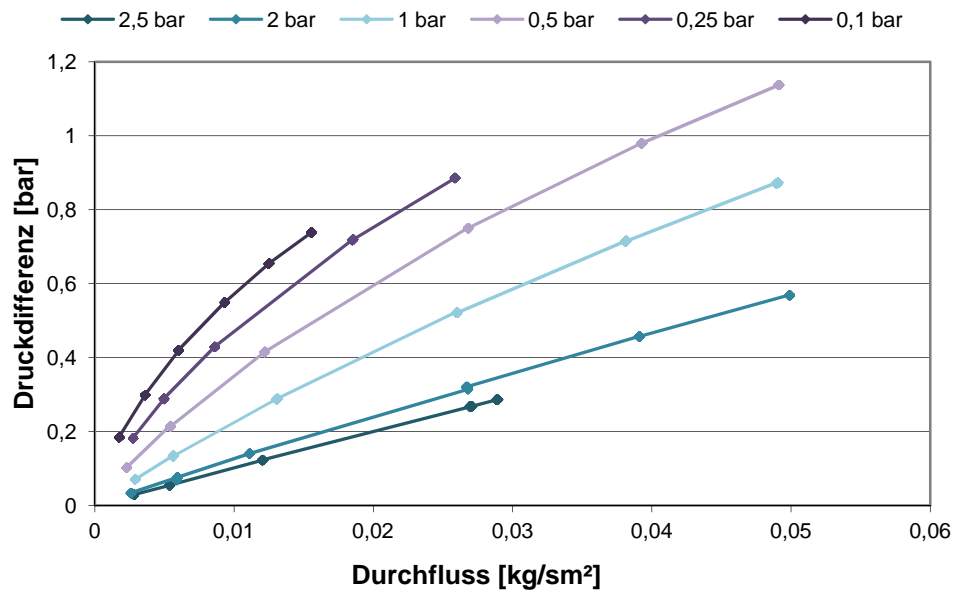


Abbildung 14: Messung einer Quarzsand/-mehl-Mischung mit einer Porosität von 0,38 und einer Betthöhe von 23,8 cm

5.3 Versuche mit Calciumhydroxid

In der dritten Versuchsreihe wird Calciumhydroxid betrachtet. Ziel hierbei ist die Ermittlung der unbekannten Permeabilität des Materials.

Abbildung 15 bis Abbildung 17 stellen die Ergebnisse der Versuchsreihe mit Calciumhydroxid dar. Der in den beiden anderen Messreihen (Kapitel 5.1 und 5.2) beobachtete Trend setzt sich bei den Messungen mit Calciumhydroxid fort, das nichtlineare Verhalten der Druckdifferenz wird noch stärker sichtbar. Die Druckdifferenz ist trotz deutlich höherer Porosität (Calciumhydroxid $\approx 0,7$, Quarzsand $\approx 0,45$, Mischung $\approx 0,4$) größer.

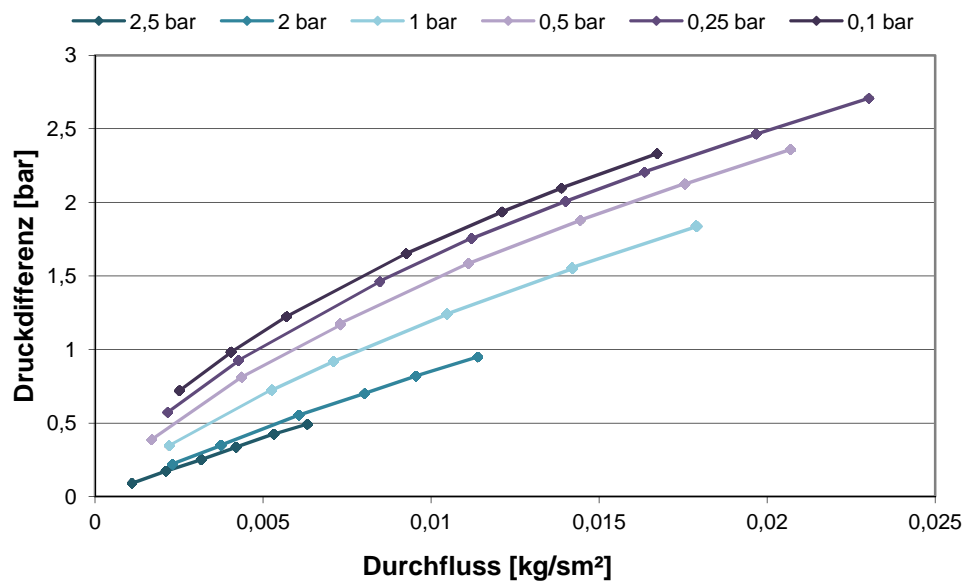


Abbildung 15: Messung von Calciumhydroxid mit einer Porosität von 0,71 und einer Betthöhe von 16,1 cm

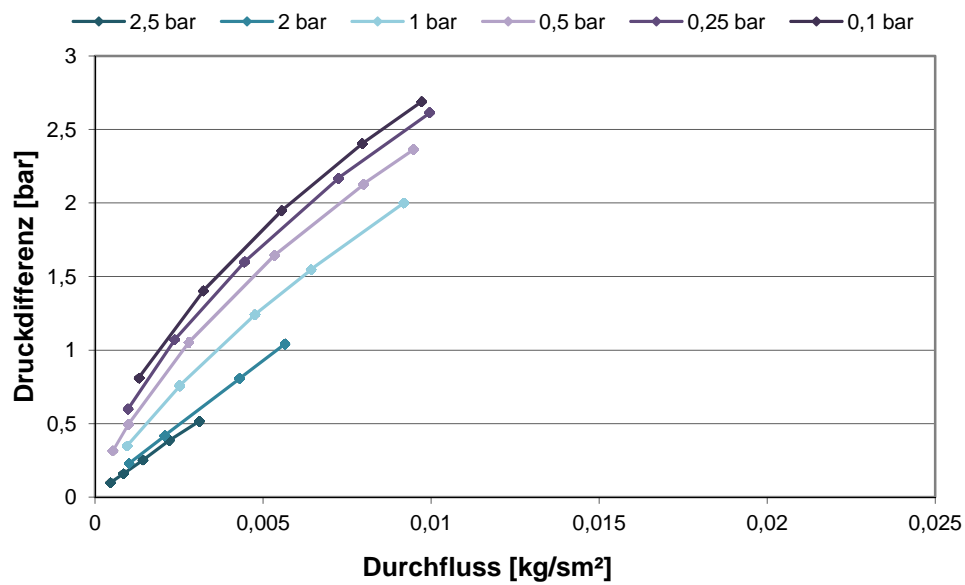


Abbildung 16: Messung von Calciumhydroxid mit einer Porosität von 0,70 und einer Betthöhe von 22,5 cm

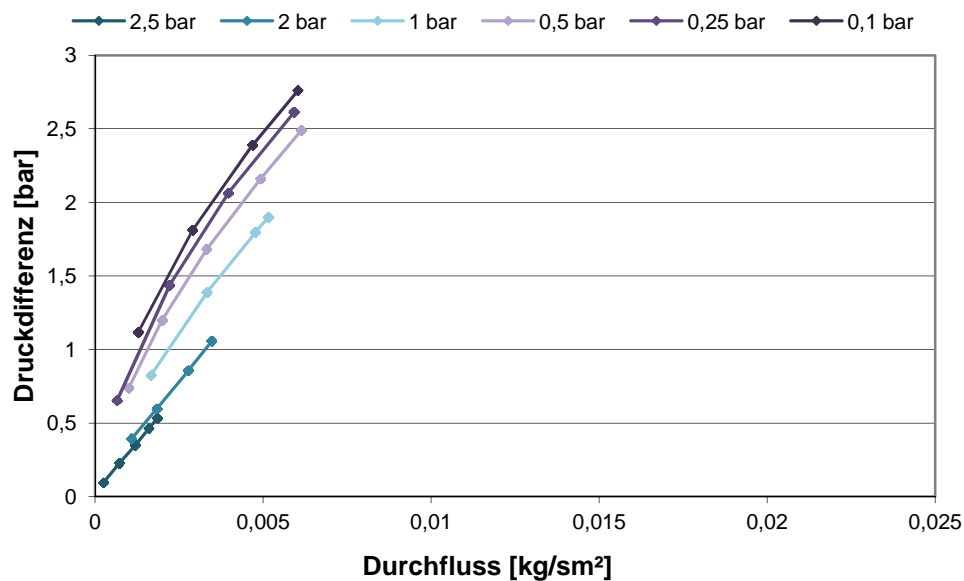


Abbildung 17: Messung von Calciumhydroxid mit einer Porosität von 0,69 und einer Betthöhe von 29,5 cm

Bei den Experimenten sind die folgenden Zusammenhänge zu beobachten. Die Druckdifferenz nimmt zu für:

- zunehmenden Durchfluss
- abnehmendes Druckniveau
- zunehmende Betthöhe
- abnehmende Korngröße

Dieses Verhalten entspricht der Darcy-Gleichung. Gleichzeitig nimmt jedoch für dieselben Kriterien die Abweichung der Kurven von einer Ursprungsgeraden zu, was eindeutig nicht dem linearen Verhalten nach Darcy entspricht. Zurückzuführen ist diese Abweichung vermutlich zum einen auf die Kompressibilität des Gases und zum anderen auf den Klinkenberg-Effekt.

6 Simulation

Mit Hilfe des DuMu^X-Modells und des Parameteroptimierungs-Programms PEST sollten basierend auf den durchgeführten Messungen für jedes Material die intrinsische Permeabilität sowie der Klinkenberg-Faktor ermittelt werden, mit denen das Modell die Messungen hinreichend genau nachbilden kann. Zu diesem Zweck werden die Messwerte der Messreihen so in dem Modell implementiert, dass sich die Randbedingungen Durchfluss und Druck am unteren Bettrand jeweils nach einem bestimmten Zeitschritt ändern. Dabei wird in einem Modelllauf mit allen Drücken und Durchflüssen einer Messreihe gerechnet. Es wird also nach einem Parametersatz gesucht, der für all diese Messpunkte zusammen das bestmögliche Ergebnis liefert.

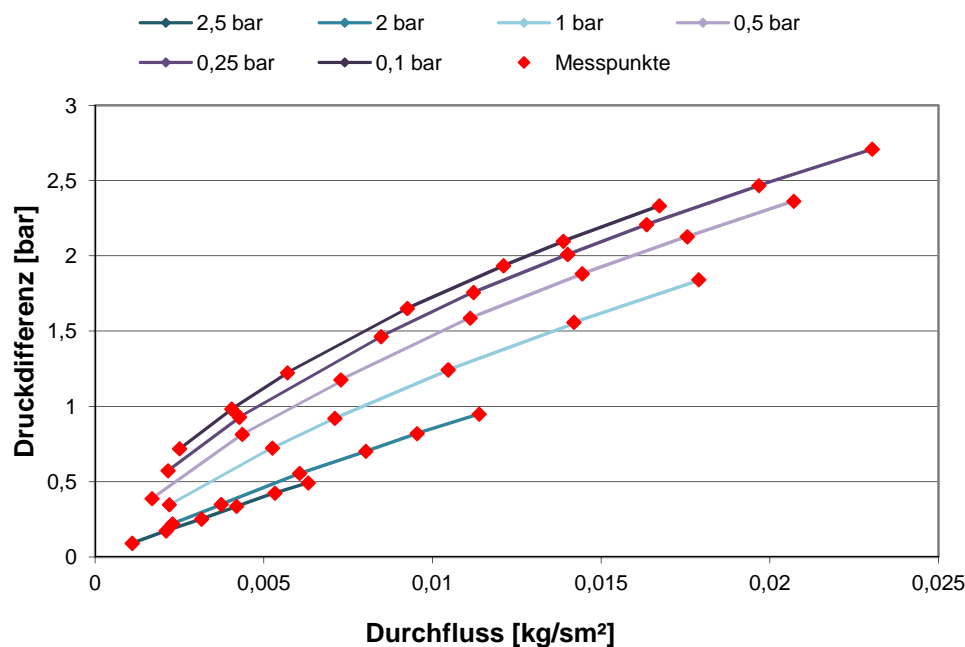


Abbildung 18: Implementierte Messpunkte einer Messreihe mit Calciumhydroxid

In Abbildung 18 ist beispielhaft eine Messreihe von Calciumhydroxid bei einer Betthöhe von 16,1 cm (vgl. Abbildung 15) dargestellt. Die in dem Diagramm

rot dargestellten Messpunkte sind in dem DuMu^X-Modell implementiert. Dabei werden zuerst das höchste Druckniveau und der geringste Durchfluss als Randbedingungen vorgegeben. Der Durchfluss wird schrittweise erhöht, bevor das nächstkleinere Druckniveau wiederum mit dem geringsten Durchfluss vermessen wird. Dies wird für alle Druckniveaus wiederholt. Wichtig ist dabei, dass die Zeitschritte zwischen den Änderungen der Randbedingungen groß genug gewählt werden, damit sich ein stationärer Zustand einstellen kann. Eine grafische Darstellung der Veränderung des Druckes an den beiden Betträndern während eines Modelllaufs zeigt Abbildung 19.

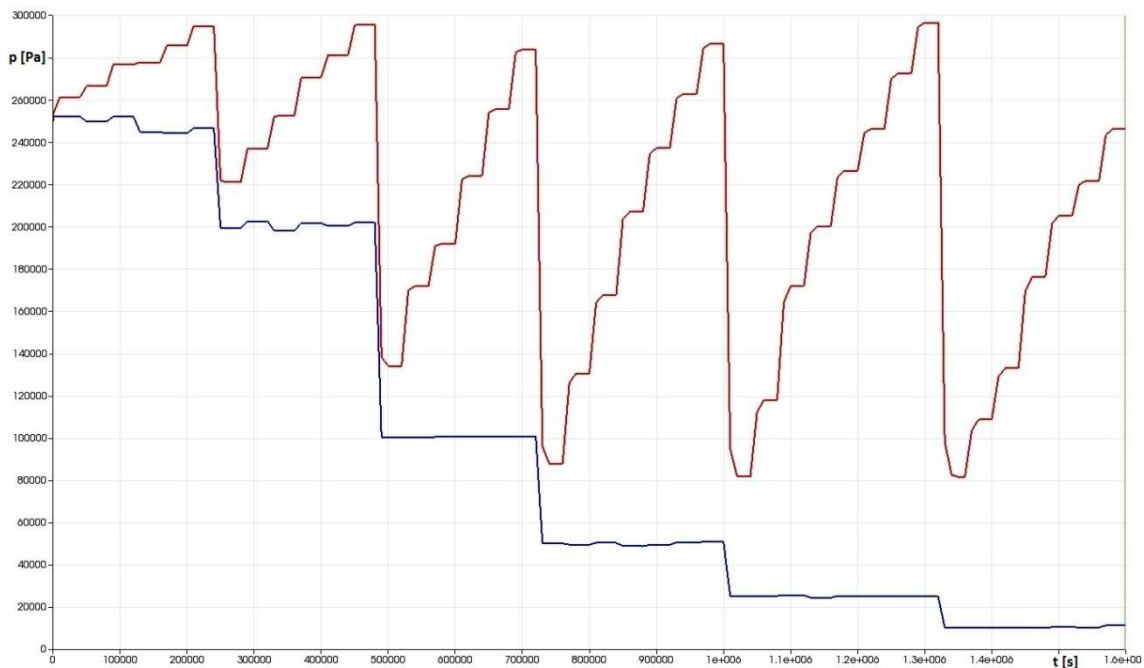


Abbildung 19: Implementierung einer Messreihe mit Calciumhydroxid

Die blaue Kurve stellt den vorgegebenen Druck am unteren Rand des Modellgebiets dar, die rote Kurve den von dem Modell berechneten Druck am oberen Rand.

Auf diesem Weg können die Parameter ermittelt werden, für welche die Summe der Abweichungen von den Messergebnissen aller gemessenen Druckniveaus und Durchflüsse ein Minimum hat.

6.1 Quarzsand

Abbildung 20 bis Abbildung 22 zeigen die Simulationsergebnisse mit DuMuX^x und den optimierten Parametern für Quarzsand.

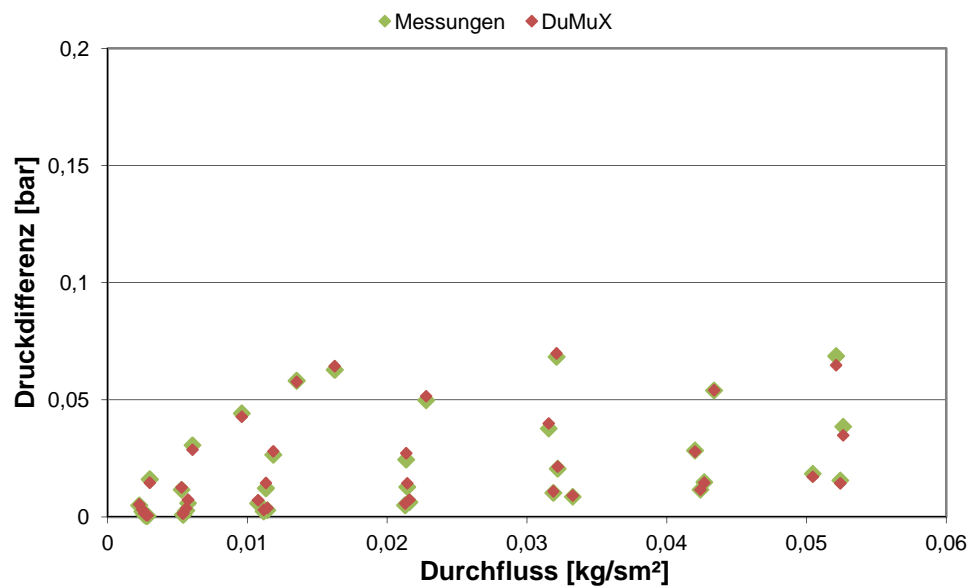


Abbildung 20: Optimierung der Simulation von Quarzsand bei einer Betthöhe von 10,8 cm

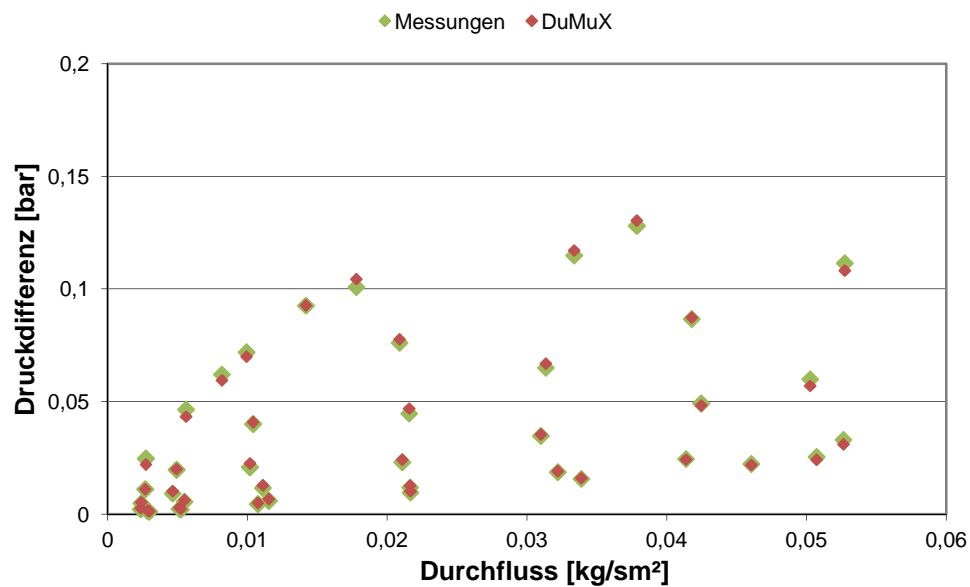


Abbildung 21: Optimierung der Simulation von Quarzsand bei einer Betthöhe von 17,4 cm

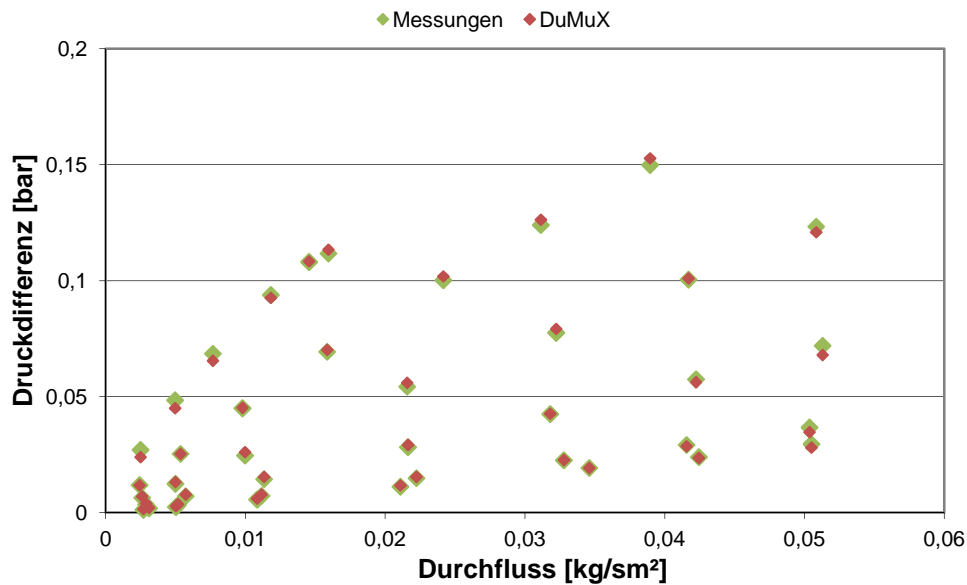


Abbildung 22: Optimierung der Simulation von Quarzsand bei einer Betthöhe von 21,0 cm

Die Ergebnisse der mit PEST durchgeführten Optimierungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Permeabilitäten und Klinkenberg-Faktoren liegen für die unterschiedlichen Betthöhen sehr nah beieinander. Erwartungsgemäß sind die Klinkenberg-Faktoren aufgrund der verhältnismäßig hohen Permeabilität niedrig (vgl. 2.2.2).

Tabelle 2: Optimierte Permeabilitäten und Klinkenberg-Faktoren für Quarzsand

Betthöhe [cm]	Porosität [-]	Permeabilität [m ²]	Klinkenberg-Faktor [Pa]
10,8	0,45	$2,47 \cdot 10^{-11}$	3335
17,4	0,44	$2,33 \cdot 10^{-11}$	3495
21,0	0,44	$2,38 \cdot 10^{-11}$	3341

6.2 Mischung aus Quarzsand und Quarzmehl

Die Simulationsergebnisse mit den optimierten Parametern für die Mischung aus Quarzsand und -mehl sind in Abbildung 23 bis Abbildung 25 dargestellt.

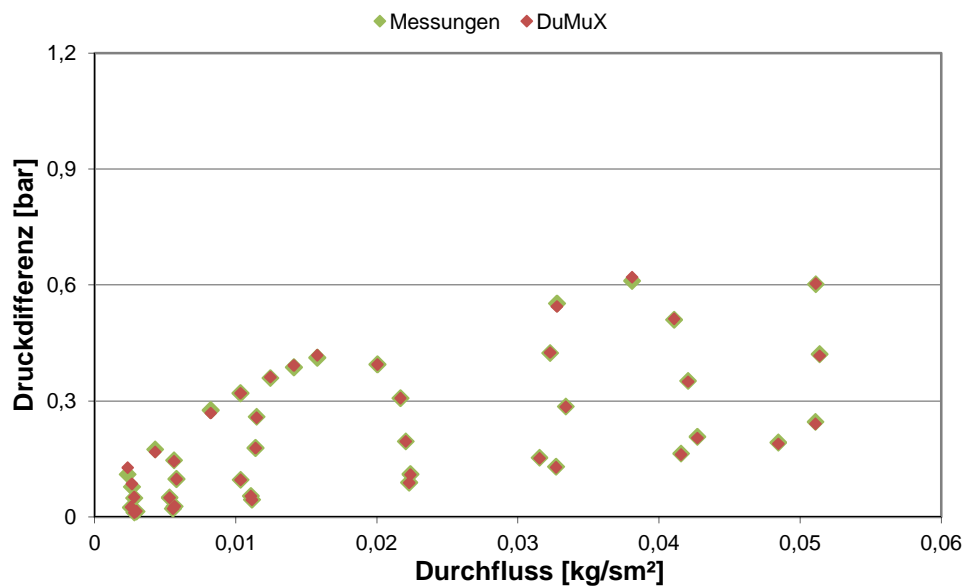


Abbildung 23: Optimierung der Simulation von Quarzmehl bei einer Betthöhe von 9,2 cm

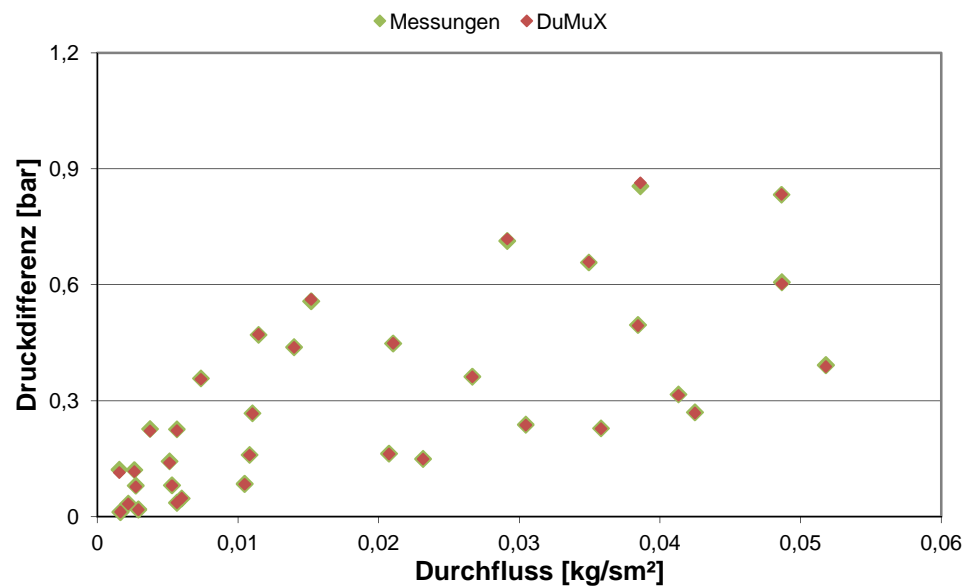


Abbildung 24: Optimierung der Simulation von Quarzmehl bei einer Betthöhe von 16,2 cm

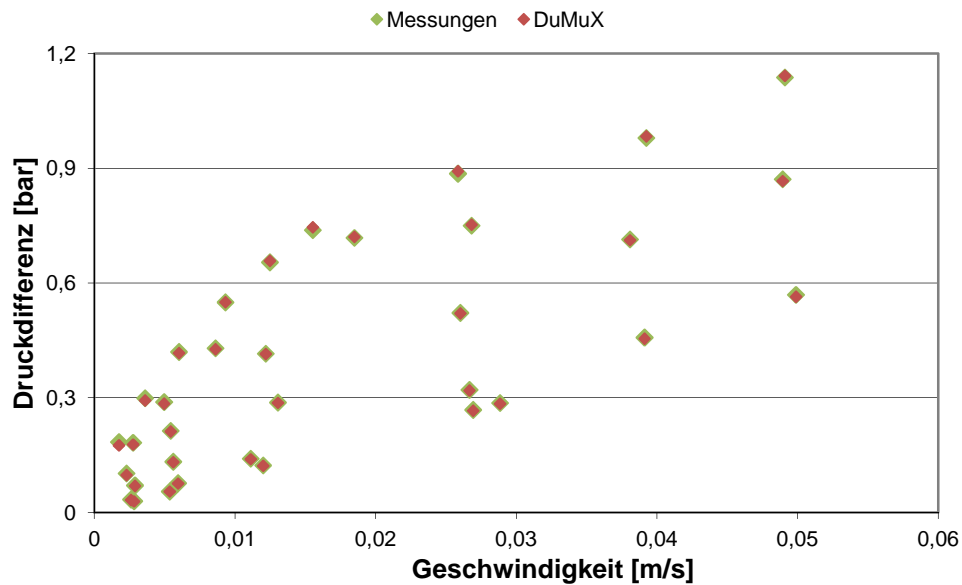


Abbildung 25: Optimierung der Simulation von Quarzmehl bei einer Betthöhe von 23,8 cm

Tabelle 3 zeigt die optimierten Parameter für die Quarzsand/-mehl-Mischung. Permeabilitäten und Klinkenberg-Faktoren sind für die verschiedenen Betthöhen ähnlich. Der Klinkenberg-Faktor ist höher als der für Quarzsand (vgl. Tabelle 2), was auf die niedrigere Permeabilität zurückzuführen ist.

Tabelle 3: Optimierte Permeabilitäten und Klinkenberg-Faktoren für Quarzsand/-mehl-Mischung

Betthöhe [cm]	Porosität [-]	Permeabilität [m ²]	Klinkenberg-Faktor [Pa]
9,2	0,36	$1,43 \cdot 10^{-12}$	7277
16,2	0,40	$1,53 \cdot 10^{-12}$	7019
23,8	0,38	$1,43 \cdot 10^{-12}$	7407

6.3 Calciumhydroxid

Die Ergebnisse der DuMuX-Simulationen mit den optimierten Parametern für Calciumhydroxid sind Abbildung 26 bis Abbildung 28 zu sehen.

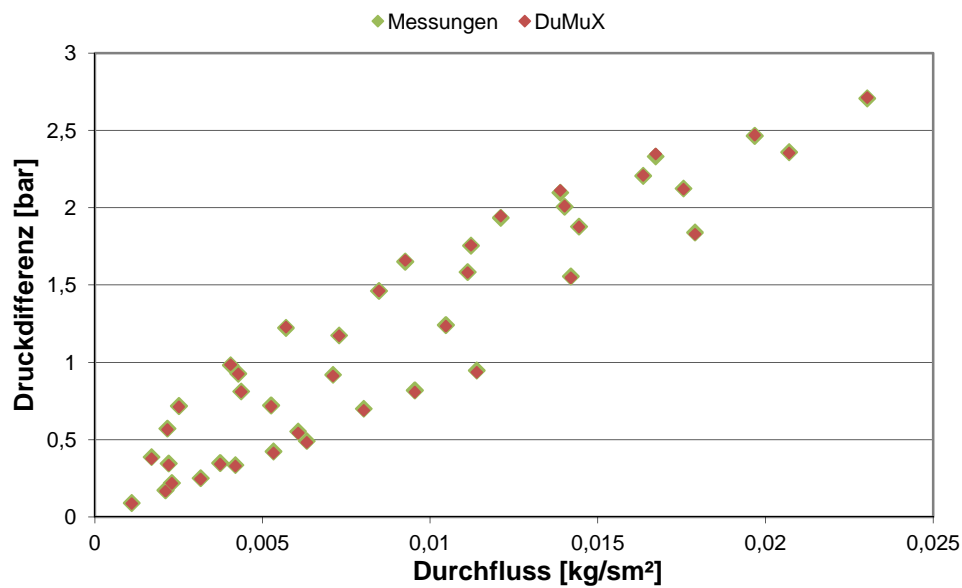


Abbildung 26: Optimierung der Simulation von Calciumhydroxid bei einer Betthöhe von 16,1 cm

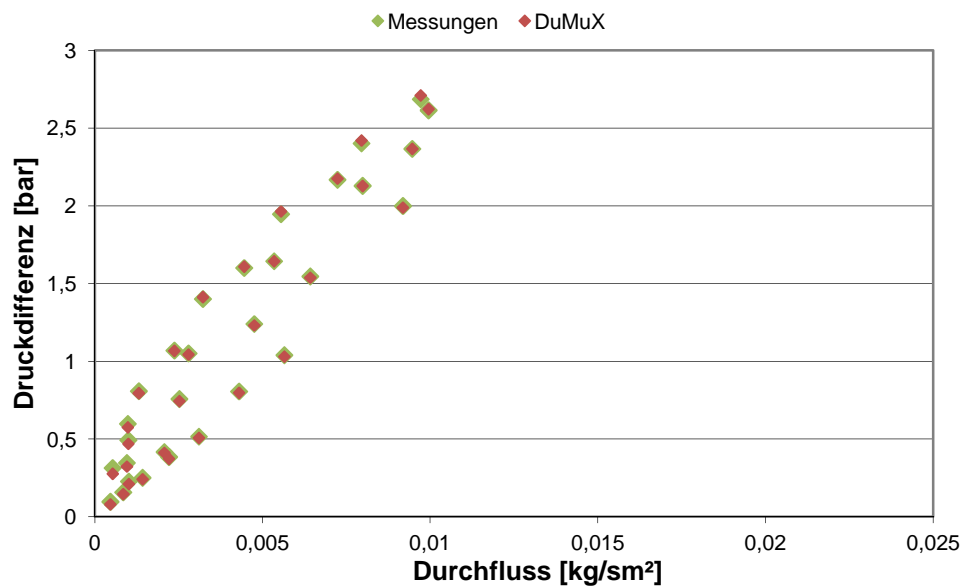


Abbildung 27: Optimierung der Simulation von Calciumhydroxid bei einer Betthöhe von 22,5 cm

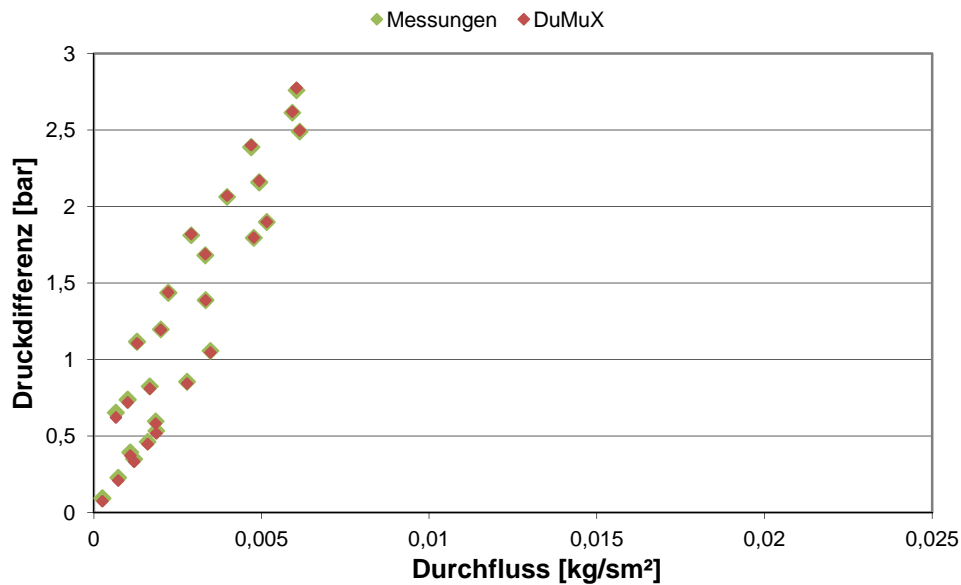


Abbildung 28: Optimierung der Simulation von Calciumhydroxid bei einer Betthöhe von 29,5 cm

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Optimierungen, die mit PEST durchgeführt werden, dargestellt. Die Werte für die Permeabilität schwanken um eine halbe Größenordnung zwischen den unterschiedlichen Betthöhen, was auf die sichtbare Ausbildung bevorzugter Fließwegen während der Messungen zurückgeführt werden kann. Die Klinkenberg-Faktoren sind eine Größenordnung größer als die von Quarzsand (vgl. Tabelle 2). Calciumhydroxid hat die geringste Permeabilität und den größten Klinkenberg-Faktor der untersuchten Materialien. Dies entspricht den in der Literatur bereits beschriebenen Zusammenhängen [15].

Tabelle 4: Optimierte Permeabilität und Klinkenberg-Faktoren für Calciumhydroxid

Betthöhe [cm]	Porosität [-]	Permeabilität [m²]	Klinkenberg-Faktor [Pa]
16,1	0,71	$1,10 \cdot 10^{-13}$	35304
22,5	0,70	$7,41 \cdot 10^{-14}$	32410
29,5	0,69	$5,66 \cdot 10^{-14}$	31337

7 Diskussion

7.1 Fehlerbetrachtung Simulation

Abbildung 29 zeigt die relativen Fehler der Versuchsreihe mit Quarzsand. In dem Diagramm ist deutlich erkennbar, dass die Abweichungen für geringe Durchflüsse sehr hoch sind.

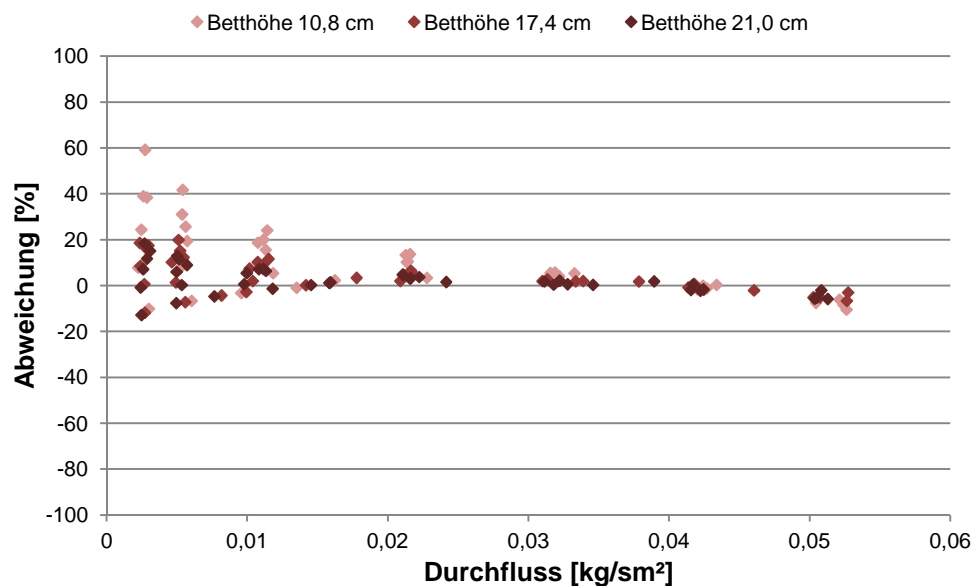


Abbildung 29: Fehlerverteilung bei der Simulation von Quarzsand

In Tabelle 5 sind die Summen der Fehlerquadrate und die relativen mittleren Abweichungen der einzelnen Messreihen mit Quarzsand aufgelistet. Im Mittel sind die relativen Abweichungen für die niedrigste Betthöhe am größten.

Tabelle 5: Fehler bei Messungen von Quarzsand

Betthöhe [cm]	Summe der Fehlerquadrate [Pa^2]	mittlere Abweichung [%]
10,8	$8,25 \cdot 10^5$	10,50
17,4	$9,83 \cdot 10^5$	3,78
21,0	$9,44 \cdot 10^5$	2,30

Abbildung 30 visualisiert die relativen Fehler der Versuchsreihe mit der Mischung aus Quarzsand und –mehl. Im Vergleich mit der Versuchsreihe mit Quarzsand sind die relativen Abweichungen sehr viel kleiner. Die Abweichungen sind jedoch auch bei dieser Versuchsreihe für die kleinen Durchflüsse etwas höher.

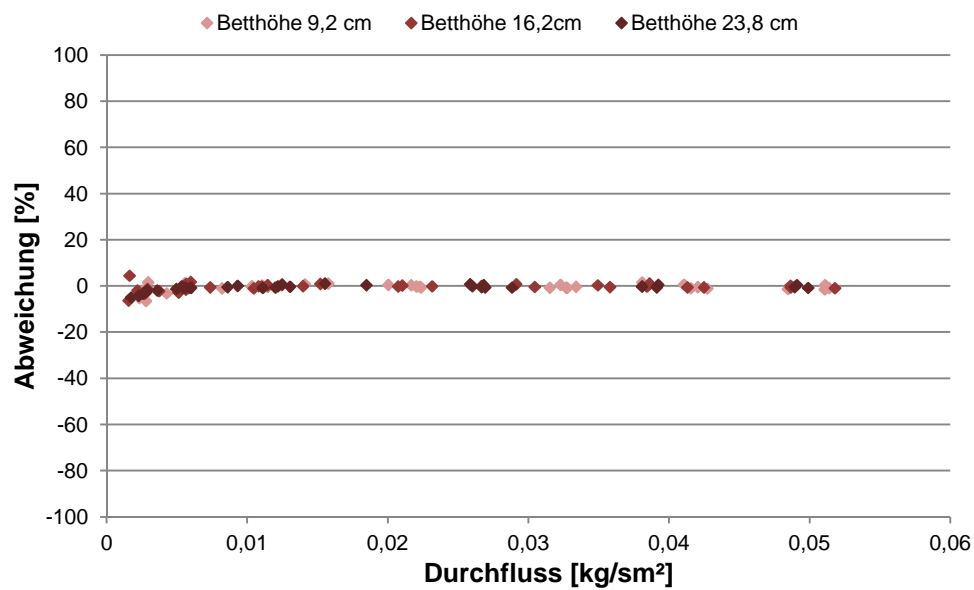


Abbildung 30: Fehlerverteilung bei der Simulation der Quarzsand/-mehl-Mischung

Die Summen der Fehlerquadrate und die mittleren Abweichung sind bei Messungen mit einer Mischung aus Quarzsand und Quarzmehl für alle Betthöhen sehr klein (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Fehler bei Messungen mit Quarzsand/-mehl--Mischung

Betthöhe [cm]	Summe der Fehlerquadrate [Pa^2]	mittlere Abweichung [%]
9,2	$2,94 \cdot 10^6$	-0,77
16,2	$3,17 \cdot 10^6$	-0,59
23,8	$4,17 \cdot 10^6$	-0,87

In Abbildung 31 sind die relativen Fehler der Versuchsreihe mit Calciumhydroxid grafisch dargestellt.

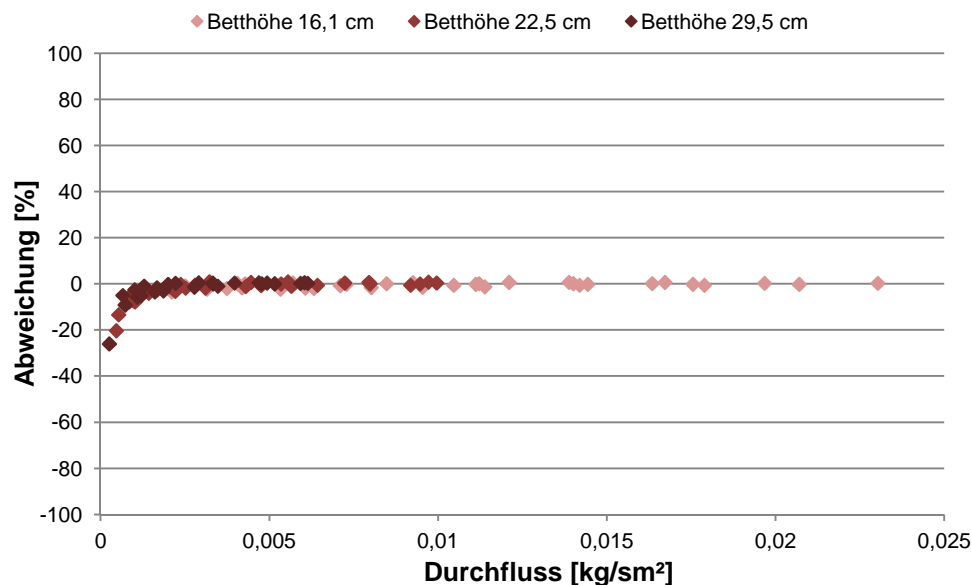


Abbildung 31: Fehlerverteilung bei der Simulation von Calciumhydroxid

Die mittleren Abweichungen sind kleiner als bei Messungen mit Quarzsand, für kleine Durchflüssen ist die Abweichung jedoch hoch. Die vorliegenden hohen Druckdifferenzen haben die Ermittlung einer geeigneten Kalibrierkurve erschwert, worauf diese hohen relativen Fehler zurückgeführt werden.

Tabelle 7: Fehler bei Messungen mit Calciumhydroxid

Betthöhe [cm]	Summe der Fehlerquarate [Pa ²]	mittlere Abweichung [%]
16,1	$2,27 \cdot 10^7$	-0,80
22,5	$6,33 \cdot 10^7$	-2,64
29,5	$4,79 \cdot 10^7$	-2,46

Zusammenfassend lässt sich über die Fehlerverteilung der Simulationen sagen, dass die relativen Abweichungen für große Betthöhen, kleine Permeabilitäten und große Durchflüsse am kleinsten sind. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass in diesen Fällen die absoluten Druckdifferenzen am höchsten sind. Zudem fällt z.B. bei kleinen Betthöhen die Ausbildung bevorzugter Fließwege mehr ins Gewicht. Weiterhin befinden sich die niedrigen Durchflüsse bei niedrigem

Druckniveau am unteren Rand des Messbereichs des Massenflussmessers, weshalb bei diesen Messpunkten größere relative Fehler wahrscheinlich sind (Genauigkeit laut Hersteller: $\pm 0,5 \%$ des abgelesenen Wertes plus $\pm 0,1 \%$ des gesamten Messbereichs). Problematisch ist die systematische Abweichung für kleine Durchflüsse bei Messungen mit Calciumhydroxid. Hier ist eine weitere Untersuchung sinnvoll, kann aber im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt werden.

7.2 Diskussion der Ergebnisse

Mit den durch VEGAS zu Verfügung gestellten hydraulischen Durchlässigkeiten können die in Tabelle 8 dargestellten intrinsischen Permeabilitäten ermittelt werden (vgl. 2.2.1).

Tabelle 8: Vergleich der Referenzwerte mit den ermittelten Permeabilitäten

Material	Referenz-Permeabilität [m ²]	Ermittelte Permeabilität[m ²]
Quarzsand	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$2,39 \cdot 10^{-11}$
Mischung	$5,7 \cdot 10^{-13}$	$1,39 \cdot 10^{-12}$

Die Validierung des Versuchsaufbaus und des Modells war erfolgreich. Die Abweichungen der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Permeabilitäten befinden sich in einem akzeptablen Bereich und können vor allem bei der Mischung auf die stärkere Verdichtung aufgrund der höheren Drücke zurückgeführt werden. Abbildung 32 zeigt als Veranschaulichung ein Calciumhydroxid-Bett vor Beginn der Messung. Rechts ist die Verringerung der Betthöhe von etwa 3 cm rot markiert.



Abbildung 32: Verdichtung des Pulverbetts

Die relativen Abweichungen sind für hohe Druckniveaus am größten. Dies hängt damit zusammen, dass die absoluten Druckdifferenzen für die hohen Drücke am niedrigsten sind und damit derselbe absolute Fehler einen größeren relativen Fehler darstellt.

Relativ gesehen sind aus diesem Grund auch die Abweichungen für sehr geringe Durchflüsse innerhalb der einzelnen Druckniveaus verhältnismäßig hoch.

Die Implementierung der druckabhängigen Klinkenberg-Permeabilität und des Darcy-Ansatzes für ein kompressibles Fluid liefert im Vergleich zur klassischen Darcy-Gleichung eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse der Simulationen des Gastransports durch Pulverschüttungen. Vor allem bei geringen Drücken und Permeabilitäten wird der Druckverlust über das Pulverbett durch die Darcy-Gleichung nur sehr ungenau abgebildet.

Die mit den gemessenen Druckdifferenzen ermittelten Darcy-Permeabilitäten liegen zwischen den beiden blauen Kurven in Abbildung 33.

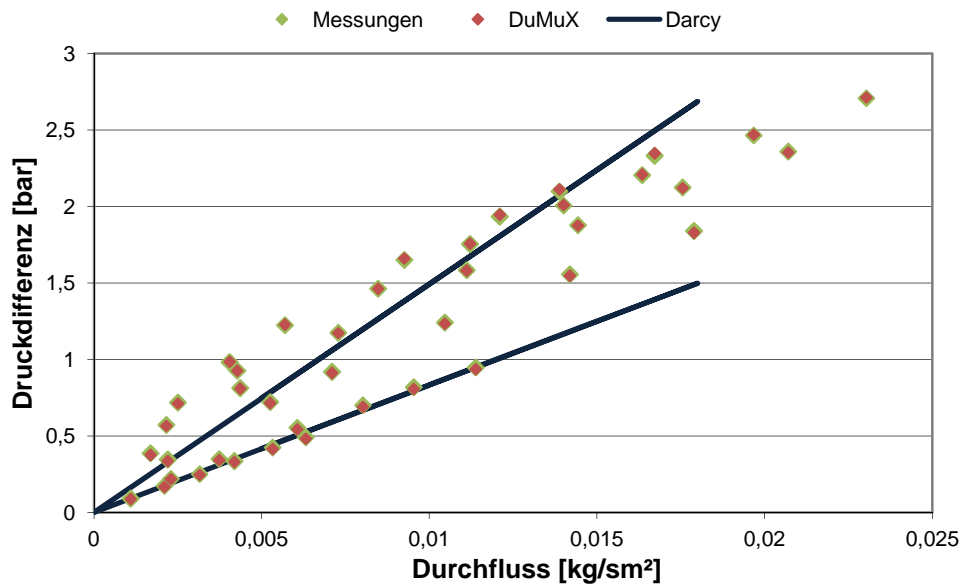


Abbildung 33: Vergleich der gemessenen und simulierten Druckverluste mit nach Darcy berechneten

In der Regel gilt, dass die Erhöhung der Freiheitsgrade zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Modellergebnissen und experimentellen Beobachtungen führt, da mehr Möglichkeiten bestehen, dass Modell anzupassen. Die Verbesserung der Simulationsergebnisse ist deshalb kein Beweis für das Auftreten von Gleitphänomenen, da mit dem Klinkenberg-Faktor und der Kompressibilität auch mehr Freiheitsgrade vorliegen und daher auf jeden Fall mit einem besseren Zusammenpassen der Ergebnisse gerechnet werden kann. Für die These, dass der Klinkenberg-Effekt tatsächlich eine maßgebliche Rolle spielt, spricht jedoch, dass vor allem bei geringen Drücken und Permeabilitäten das Simulationsergebnis deutlich verbessert werden kann und zudem die Klinkenberg-Faktoren mit abnehmender Permeabilität zunehmen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeit zeigt, dass das Vorgehen nach dem derzeitigen Stand der Technik zur Ermittlung des Druckverlustes über ein Reaktionsbett in einem thermochemischen Speicher mit Hilfe der klassischen Darcy-Gleichung nur sehr unzureichende Ergebnisse liefert.

Das vorgeschlagene Modell, welches die Kompressibilität des durchströmenden Gases sowie die Druckabhängigkeit der Permeabilität aufgrund von Gleitphänomenen berücksichtigt, ist dagegen in der Lage, die gemessenen Druckverläufe sehr gut nachzubilden.

Als weiteres Vorgehen kann eine Betrachtung der Abhängigkeit der Permeabilität von der Porosität weitere Erkenntnisse bringen, da in einem thermochemischen Energiespeicher die Speicherdichte von der Porosität abhängt. Auch der Einfluss der Anströmrichtung ist von Interesse. Außerdem sollten anwendungsbezogen der Einfluss der Temperatur sowie der Bettveränderungen durch die chemische Reaktion von Calciumhydroxid zu Calciumoxid auf die effektive Permeabilität untersucht werden.

Des Weiteren muss die Übertragbarkeit der gewonnen Erkenntnisse auf ein Zweikomponenten-Modell mit Wasserdampf und Stickstoff in der Gasphase geprüft werden. Für ausführliche Untersuchungen des Verhaltens des realen Reaktionssystems könnten möglicherweise die Messdaten aus den am DLR in Versuchsreaktoren durchgeführten Zyklierungsversuchen ausgewertet werden.

Literaturverzeichnis

- [1]. [Online] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2010. <http://www.bmu.de>.
- [2]. [Online] http://www.bmu.de/klima_energie/doc/41060.php.
- [3]. **Cot-Gores, J., Castell, A., Cabeza, L. F.** Thermochemical energy storage and conversion: A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16. 5207-5224, 2012.
- [4]. **Tamme, R.** *IEA ECES Annex 19. Optimised Industrial Process Heat and Power Generation with Thermal Energy Storage. Final Report.* 07/2010.
- [5]. www.swm.de. [Online] Stadtwerke München. [Zitat vom: 28. 08 2012.] <http://www.swm.de/dms/swm/pressemitteilungen/2011/09/vortrag-andasol.pdf>.
- [6]. [Online] <http://www.powertank.de>.
- [7]. **Fujimoto, S., Bilgen, E., Ogura, H.** Dynamic simulation of CaO/Ca(OH)₂ chemical pump systems. *Exergy, An International Journal*. 2, 6-14, 2002.
- [8]. **Azpiazu, M.N., Morquillas, J.M., Vasquez, A.** Heat recovery from a thermal energy storage based on the Ca(OH)₂/CaO cycle. *Applied Thermal Engineering*. 23, 2003, 733-741.
- [9]. **Schaube, F., Wörner, A., Tamme, R.** High Temperature Thermochemical Heat Storage for Concentrated Solar Power Using Gas-Solid Reactions. *Journal of Solar Energy Engineering*. Volume 133, Issue 3, August 2011.
- [10]. **Utz, I., Linder, M., Schmidt, N., Hu, J.J., Fichtner, M., Wörner, A.** Experimental study of powder bed behavior of sodium alanate in a lab-scale H₂ storage tank with flow-through mode. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37, 2012, 7645-7653.
- [11]. **Cot-Gores, J., Castell, A., , L.** Thermochemical energy storage and conversion: A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16, 5205-5225, 2012.

- [12]. **Darcy, H.** *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*. Paris : Dalmont, 1856.
- [13]. **Helmig, R.** Modellkonzepte und Simulationsmethoden für Ein- und Mehrphasenströmungen. (Vorlesungsskript, Version 14. Januar 2008).
- [14]. **Klinkenberg, L. J.** The permeability of porous media to liquids and gases. *Drilling and Production Practice, American Petroleum Inst.* 1941, 200-213.
- [15]. **Wu, Y.-S., Preuss, K., Persoff, P.** Gas Flow in Porous Media with Klinkenberg Effects. *Transport in Porous Media*. 32, 117-137, 1998.
- [16]. **VDI-Wärmeatlas**. Mo 3, 10.Auflage 2006.
- [17]. [Online] <http://dumux.org>.
- [18]. **Flemisch, B. et al.** DuMuX: DUNE for Multi-{Phase, Component, Scale, Physics, ...} Flow and Transport in Porous Media. *Advances in Water Resources*. 34, 1102-1112, 2010.
- [19]. **Finsterle, S.** *ITOUGH2 User's Guide*. 1999.
- [20]. [Online] <http://www.pesthomepage.org/>.
- [21]. **Dahmen, W., Reusken, A.** *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg : s.n., 2. Auflage, 2008.
- [22]. **Al-Bulushi, I. R., Al-Maamari, R. S., Wilson, O. B.** Brine versus Klinkenberg corrected gas permeability correlation for Shuaiba carbonate formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 92-93, 24-29, 2012.
- [23]. **Li, S., Dong, M., Li, Z.** Measurement and revised interpretation of gas flow behaviour in tight reservoir cores. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 65, 81-88, 2009.
- [24]. **Takeuchi, S., Nakashima, S., Tomiya, A., Shinohara, H.** Experimental constraints on the low gas permeability of vesicular magma during decompression. *Geophysical Research Letters*. 32, L10312, 2005.
- [25]. **Gholizadeh, M., Razavi, J., Mousavi, S. A.** Gas permeability measurement in polyethylene and its copolymer films. *Materials and Design*. 28, 2528-2532, 2007.

- [26]. **Stern, S. A., Gareis, P. J., Sinclair, T. F., Mohr, P. H.** Performance of a Versatile Variable-Volume Permeability Cell. Comparison of Gas Permeability Measurements by the Variable-Volume and Variable-Pressure Methods. *Journal of Applied Polymer Science*. 7, 2035-2051, 1963.
- [27]. **Eriksson, M., Nyström, C., Alderborn, G.** Evaluation of a permeability technique for surface area measurements of coarse particulate materials. *International Journal of Pharmaceutics*. 63, 189-199, 1990.
- [28]. **Teipel, U., Winter, H.** Reduzierte Abweichung. Zur Charakterisierung der spezifischen Oberfläche nach dem Durchströmungsverfahren. *AT Mineral Processing*. 52, 06-2011.
- [29]. **VDI-Wärmeatlas.** Laf 1-5, 10. Auflage 2006.
- [30]. **Kikkinides, E. S., Georgiadis, M. C., Stubos, A. K.** On the optimization of hydrogen storage in metal hydride beds. *International Journal of Hydrogen Energy*. 31, 737-751, 2006.
- [31]. **Na Ranong, C. et al.** Concept, Design and Manufacture of a Prototype Hydrogen Storage Tank Based on Sodium Alanate. *Chem. Eng. Technol.* 8, 1154-1163, 2009.
- [32]. **Schulze, Dietmar.** *Pulver und Schüttgüter*. Heidelberg : Springer, 2006.
- [33]. **Jones, S. C.** A rapid accurate unsteady-state Klinkenberg parameter. *SPE Journal*. 383-397, 1972.
- [34]. **Bhourri, M. et al.** Honeycomb metallic structure for improving heat exchange in hydrogen storage system. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011.
- [35]. **Siegel, N. P.** Thermal energy storage for solar power production. *WIREs Energy Environ*. 119-131, 2012.

